

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/011001

International filing date: 09 June 2005 (09.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-174789  
Filing date: 11 June 2004 (11.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 July 2005 (14.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 6 月 1 1 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 7 4 7 8 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 7 4 7 8 9

出 願 人

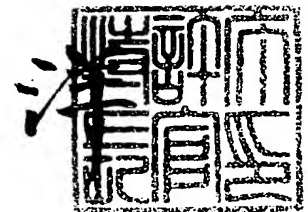
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2 0 0 5 年 6 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



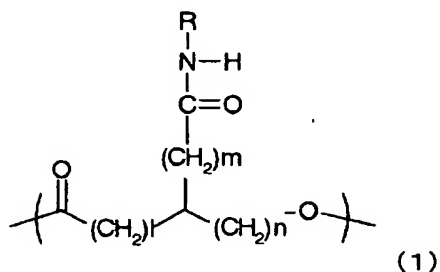
【書類名】	特許願
【整理番号】	0004101-01
【提出日】	平成16年 6月11日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	G03G 9/08
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 矢野 哲哉
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 見目 敬
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 福井 樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 草刈 亜子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キャノン株式会社内 三原 知恵子
【特許出願人】	
【識別番号】	000001007
【氏名又は名称】	キャノン株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100123788
【弁理士】	
【氏名又は名称】	宮崎 昭夫
【電話番号】	03-3585-1882
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106297
【弁理士】	
【氏名又は名称】	伊藤 克博
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石橋 政幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	201087
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、下記化学式（1）で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むことを特徴とする荷電制御剤。

【化 1】



（式中、R は  $-Al-SO_2R_1$  を表し、

$R_1$  は、OH、ハロゲン原子、ONa、OK または  $OR_1a$  を表し、

$R_1a$  および  $Al$  は、各々が独立に、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素構造、置換もしくは未置換の芳香族環構造または置換もしくは未置換の複素環構造を表す。

また、式中の  $l$ 、 $m$ 、 $n$  について、

$l$  が 0、2～4 から選ばれた整数であり、 $n$  が 0～4 から選ばれた整数であるとき、 $m$  は 0～8 から選ばれた整数であり、

$l$  が 1 であり、 $n$  が 1～4 から選ばれた整数であるとき、 $m$  は 0～8 から選ばれた整数であり、

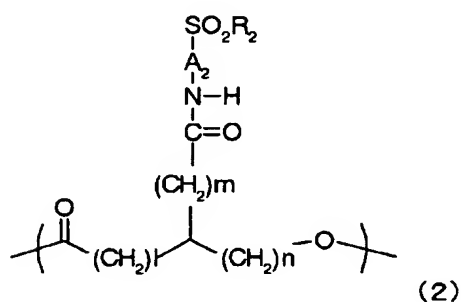
$l$  が 1 であり、 $n$  が 0 であるとき、 $m$  は 0 である。

また、複数のユニットが存在する場合、R、 $R_1$ 、 $R_1a$ 、 $Al$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項 2】

前記化学式（1）で示すユニットが、下記化学式（2）で表されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【化 2】



（式中、 $R_2$  は、OH、ハロゲン原子、ONa、OK または  $OR_2a$  を表し、

$R_2a$  は、直鎖状もしくは分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表し、 $A_2$  は、直鎖状または分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキレン基を表す。

また、式中の  $l$ 、 $m$ 、 $n$  について、

$l$  が 0、2～4 から選ばれた整数であり、 $n$  が 0～4 から選ばれた整数であるとき、 $m$  は 0～8 から選ばれた整数であり、



l が 1 であり、n が 1 ～ 4 から選ばれた整数であるとき、m は 0 ～ 8 から選ばれた整数であり、

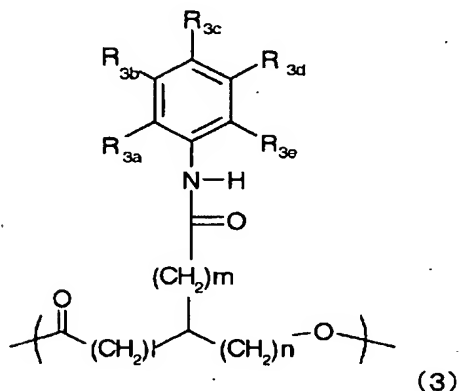
l が 1 であり、n が 0 であるとき、m は 0 である。

また、複数のユニットが存在する場合、A2、R2、R2a、l、m、n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項 3】

前記化学式 (1) で示すユニットが、下記化学式 (3) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【化 3】



(式中、R3a、R3b、R3c、R3dおよびR3eの少なくとも一つはSO<sub>2</sub>R3f(ここで、R3fはOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR3f'を表し、R3f'は、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表す。))であり、その他は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR3g(ここで、R3gはH原子、Na原子またはK原子を表す。)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

l が 0、2 ～ 4 から選ばれた整数であり、n が 0 ～ 4 から選ばれた整数であるとき、m は 0 ～ 8 から選ばれた整数であり、

l が 1 であり、n が 1 ～ 4 から選ばれた整数であるとき、m は 0 ～ 8 から選ばれた整数であり、

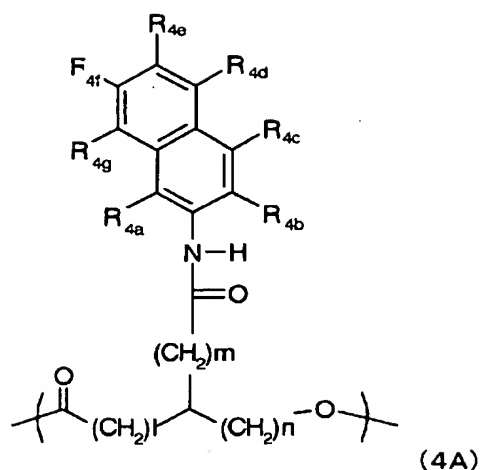
l が 1 であり、n が 0 であるとき、m は 0 である。

また、複数のユニットが存在する場合、R3a、R3b、R3c、R3d、R3e、R3f、R3f'、R3g、l、m、n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項 4】

前記化学式 (1) で示すユニットが、下記化学式 (4A) または (4B) で表されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の荷電制御剤。

【化4】



(式中、 $R_{4a}$ 、 $R_{4b}$ 、 $R_{4c}$ 、 $R_{4d}$ 、 $R_{4e}$ 、 $R_{4f}$ および $R_{4g}$ のうち少なくとも一つは $SO_2$ 、 $R_{4h}$ （ここで、 $R_{4h}$ は $OH$ 、ハロゲン原子、 $ONa$ 、 $OK$ または $OR_{4o}$ を表し、 $R_{4o}$ は、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表す。）であり、その他は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、 $OH$ 基、 $NH_2$ 基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{4p}$ （ここで、 $R_{4p}$ は、 $H$ 原子、 $Na$ 原子または $K$ 原子を表す）、アセトアミド基、 $OPh$ 基、 $NHPh$ 基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基を表す。

また、式中の $l$ 、 $m$ 、 $n$ について、

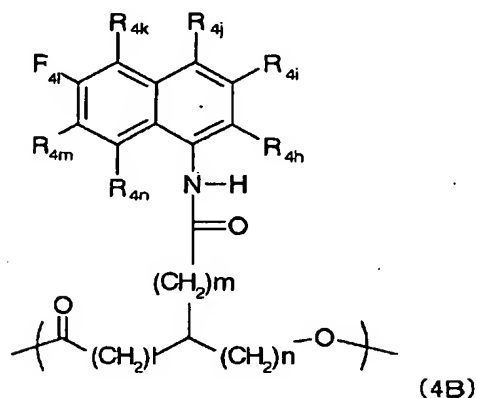
$l$ が0、2～4から選ばれた整数であり、 $n$ が0～4から選ばれた整数であるとき、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、

$l$ が1であり、 $n$ が1～4から選ばれた整数であるとき、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、

$l$ が1であり、 $n$ が0であるとき、 $m$ は0である。

また、複数のユニットが存在する場合、 $R_{4a}$ 、 $R_{4b}$ 、 $R_{4c}$ 、 $R_{4d}$ 、 $R_{4e}$ 、 $R_{4f}$ 、 $R_{4g}$ 、 $R_{4h}$ 、 $OR_{4o}$ 、 $R_{4p}$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化5】



(式中、 $R_{4h}$ 、 $R_{4i}$ 、 $R_{4j}$ 、 $R_{4k}$ 、 $R_{4l}$ 、 $R_{4m}$ および $R_{4n}$ のうち少なくとも一つは $SO_2$ 、 $R_{4o}$ （ここで、 $R_{4o}$ は $OH$ 、ハロゲン原子、 $ONa$ 、 $OK$ または $OR_{4o}$ を表し、 $R_{4o}$ は、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表す。）であり、その他は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～

20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>4p</sub>（ここで、R<sub>4p</sub>は、H原子、Na原子またはK原子を表す）、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

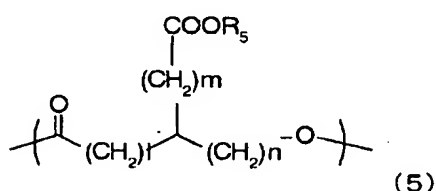
lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、R<sub>4h</sub>、R<sub>4i</sub>、R<sub>4j</sub>、R<sub>4k</sub>、R<sub>4l</sub>、R<sub>4m</sub>、R<sub>4n</sub>、R<sub>4o</sub>、OR<sub>4ol</sub>、R<sub>4p</sub>、l、m、nは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項5】

粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、下記化学式（5）で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むことを特徴とする荷電制御剤。

【化6】



（式中、R<sub>5</sub>は、水素、塩を形成する基またはR<sub>5a</sub>を表し、R<sub>5a</sub>は、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはアラルキル基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

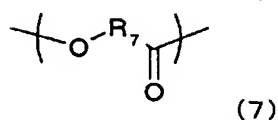
lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、R<sub>5</sub>、R<sub>5a</sub>、l、m、nは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項6】

分子中に、さらに下記化学式（7）で示されるユニットを含むことを特徴とする請求項1から5の何れかに記載の荷電制御剤。

【化7】



（式中、R<sub>7</sub>は、炭素数1～11の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、各アルキレンの炭素数が1～2のアルキレンオキシアルキレン基または所望によりアリアルで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基を表す。

また、複数のユニットが存在する場合、R<sub>7</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【請求項7】

前記粉粒体が静電荷像現像トナーである請求項1から6の何れかに記載の荷電制御剤。

【請求項 8】

静電荷像現像トナーにおいて、少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、請求項 1 から 6 の何れかに記載の荷電制御剤を含有することを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項 9】

外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、前記静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、請求項 8 に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 10】

外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、前記静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、請求項 8 に記載の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】荷電制御剤、トナー、画像形成方法および画像形成装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法等を利用した記録方法に用いられる荷電制御剤、静電荷像現像用トナー、該トナーを使用する画像形成方法および該トナーを使用する画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

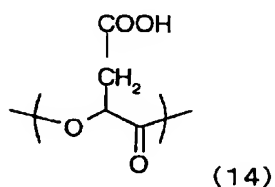
近年、生分解性高分子材料は、医用材料やドラッグデリバリーシステム、環境適合性材料などに幅広く応用されている。近年は、これらに加え更に、新たな機能が要求されており、様々な研究が行われている。

【0003】

特に、ポリ乳酸に代表される、ポリヒドロキシアルカノエートについては、分子内に化学修飾可能な官能基を導入することが検討されおり、カルボキシル基やビニル基などが導入された化合物について報告がある。例えば、側鎖にカルボキシル基を持つポリヒドロキシアルカノエートとしては、ポリリンゴ酸が知られている。このポリリンゴ酸のポリマーには、モノマー単位の構造により、化学式(14)、で表される $\alpha$ タイプと、化学式(15)、で表される $\beta$ タイプが知られている。

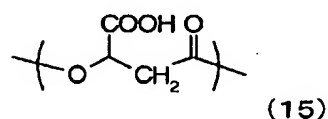
【0004】

【化1】



【0005】

【化2】

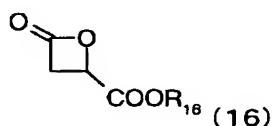


【0006】

このうち、 $\beta$ タイプのポリリンゴ酸及びその共重合体については、特許文献1に、化学式(16)で表される $\beta$ -マロラクトンのベンジルエステルを開環重合したポリマーが開示されている。

【0007】

【化3】



【0008】

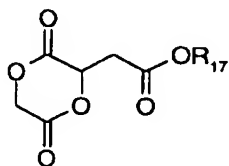
(式中、R<sub>16</sub>はベンジル基を表す。)

【0009】

また、 $\alpha$ -タイプのポリリンゴ酸-グリコール酸共重合体、並びにグリコール酸をはじめとするその他のヒドロキシアルカン酸を含む共重合体については、特許文献2に、化学式(17)で表される六員環ジエステルモノマーと環状ジエステルであるグリコリド及びラクチド、 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環反応エステルであるラクトン類との共重合したポリマーが開示されている。

【0010】

【化4】



(17)

【0011】

(式中、R17は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基などの低級アルキル基およびベンジル基などを表す)

【0012】

また、側鎖にカルボキシル基持つポリヒドロキシアルカノエートとしては、非特許文献1に7-オキソ-4-オキセパンカルボン酸エステルを開環重合することで側鎖にエステル基を有するポリマーを製造し、更に水素化分解され、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが製造されたことについて開示されている。非特許文献2には、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはクロロギ酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)の主鎖中にあるカルボニル基の $\alpha$ 位のメチレン基にベンジルオキシカルボニル基が導入されたポリマーが開示されている。非特許文献3には、ポリ乳酸にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはブromo酢酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ乳酸の主鎖中にあるカルボニル基の $\alpha$ 位のメチレン基に(ベンジルオキシカルボニル)メチル基が導入されたポリマーが開示されている。

【0013】

側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアルカノエートとしては、非特許文献4に $\alpha$ -アシル( $\delta$ -バレロラクトン)を開環重合したポリマーが開示されている。

【0014】

また、同様に側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアルカノエートとしては、非特許文献5に六員環ジエステルモノマーである3,6-ジアリル-1,4-ジオキサソ-2,5-ジオンを開環重合したポリマーが開示されている。

【0015】

上記のように化学修飾可能な官能基を導入したポリヒドロキシアルカノエートに機能性を付与する構造を導入した、新たな機能を持つポリマーについての報告がある。非特許文献6では、 $\alpha$ -リンゴ酸とグリコール酸の環状二量体の開環重合により、 $\alpha$ -タイプのリンゴ酸とグリコール酸の共重合体を得、得られたポリマーを脱保護することで側鎖にカルボキシル基を有するポリエステルを得る。この側鎖のカルボキシル基にトリペプチドを化学修飾し、得られたポリマーについて、細胞接着性について評価した所、良好な結果が得られたとしている。

【0016】

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質を利用し、種々の手段によって像担持体(感光体)上に電氣的潜像を形成し、次いで前記潜像をトナーで現像して可視像とし、必要に応じて紙等の被転写材にトナー像を転写した後、熱及び/または圧力等により被転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものであ

る。電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。更には、磁性トナーと中心に磁極を配した回転現像スリーブを用いて、現像スリーブ上から感光体上へと磁性トナーを磁界にて飛翔させる方法も用いられている。

#### 【0017】

静電潜像を現像する際に用いられる現像方式には、トナーとキャリアとからなる二成分系現像剤を使用する二成分現像方式と、キャリアを使用しないトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる一成分現像方式とがある。ここで、一般にトナーと称される着色微粒子は、バインダー樹脂と着色材とを必須成分とし、その他必要に応じ荷電制御剤、磁性粉等から構成されている。

#### 【0018】

トナーに電荷を付与する方法としては、荷電制御剤を用いることなくバインダー樹脂そのものの帯電特性を利用することもできるが、それでは帯電の経時安定性、耐湿性が劣り良好な画質を得ることが難しい。従って通常トナーの電荷保持、荷電制御の目的で荷電制御剤が加えられる。

今日、前記技術分野で知られている公知の荷電制御剤としては、例えば、負摩擦帯電性のものとしては、アゾ染料金属錯体、芳香族ジカルボン酸の金属錯体、サリチル酸誘導体の金属錯体等がある。また、正荷電制御剤としてはニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、各種4級アンモニウム塩ジブチル錫オキサイド等の有機スズ化合物等が知られているが、これらを荷電制御剤として含有したトナーは、その組成によっては帯電性、経時安定性等トナーに要求される品質特性を必ずしも十分に満足させるものではない場合がある。

#### 【0019】

例えば、負荷電制御剤として知られるアゾ染料金属錯体を含有したトナーは、帯電量の高さについては一応の水準を有するものの、アゾ染料金属錯体は低分子の結晶であるため、組み合わせるバインダー樹脂の種類によっては分散性が劣る場合がある。その場合はバインダー樹脂中に負荷電制御剤が均一に分布せず、得られたトナーの帯電量分布も極めてシャープさに欠けるものであり、得られる画像は階調が低く画像形成能に劣るものである。更に、アゾ染料金属錯体は固有の色調をもつため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、カラートナーとして使用する場合には、色調に対する要求性の高い画像を得るために必要とされる着色剤の鮮明さが低いという点が大きな課題である。

#### 【0020】

また、無色に近い負荷電制御剤の例として芳香族ジカルボン酸の金属錯体が挙げられるが、やはり完全な無色ではないという点、及び低分子の結晶であるゆえの分散性が低い場合がある。

一方、正帯電制御剤として知られるニグロシン系染料や、トリフェニルメタン系染料は、それ自体着色しているため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、また、トナーの連続複写に対する経時安定性が良好でない場合がある。また、従来の4級アンモニウム塩は、トナー化した場合耐湿性が不十分である場合があり、その場合は経時安定性が劣り、繰り返し使用で良質な画像を与えない場合がある。

#### 【0021】

また近年、環境保護の観点からも、廃棄物の削減と廃棄物の安全性の向上が世界的に問題視されている。このような問題は、電子写真の分野においても同様である。すなわち、イメージング装置の広い普及にとともに、印刷された用紙、使用済みの廃トナー、複写紙の廃棄量が年ごとに増大しており、地球環境の保全の見地から、そのような廃棄物の安全性も重要な課題である。

#### 【0022】

このような点を考慮して高分子系の荷電制御剤が検討されている。特許文献3～5に記載の化合物が挙げられる。更に、一般にトナーに負帯電性を発揮させる場合の高分子荷電

制御剤としては、スチレン及び／または $\alpha$ -メチルスチレンと、スルホン酸基を有するアルキル（メタ）アクリレートエステル或いはアルキル（メタ）アクリレートアミドとの共重合体が用いられる。このような材料は、無色である点では有利であるが、目的とする帯電量を得るためには大量の添加が必要となる。

#### 【0023】

この様に、これらの化合物は荷電制御剤としての十分な性能を有しておらず、帯電量、帯電の立ち上がり特性、経時安定性、環境安定性等に課題がある。また機能面のみならず、人体および環境に与える影響を考えた場合、荷電制御剤そのもの、また、合成に用いる化合物や有機溶媒についても、より安全な化合物、より安全かつ温和な合成プロセス、有機溶媒の使用量の低減等を実現可能な荷電制御剤が強く望まれる。しかしながら、このような荷電制御剤ならびにその合成プロセスの報告は未だ知られておらず、機能面、環境の保全等への寄与について、さらなる向上の余地がある。

#### 【0024】

【特許文献1】 米国特許第4265247号明細書

【特許文献2】 特開平2-3415号公報

【特許文献3】 米国特許第4480021号明細書

【特許文献4】 米国特許第4442189号明細書

【特許文献5】 米国特許第4925765号明細書

【非特許文献1】 「マクロモレキュルズ (Macromolecules)」2000年、第33巻、第13号、p. 4619

【非特許文献2】 「バイオマクロモレキュルズ (Biomacromolecules)」2000年、第1巻、p. 275

【非特許文献3】 「マクロモレキュラー バイオサイエンス (Macromolecular Bioscience)」2004年、第4巻、p. 232

【非特許文献4】 「ポリメリック マテリアルズ サイエンス&エンジニアリング (Polymeric Materials Science & Engineering)」2002年、第87巻、p. 254

【非特許文献5】 「ポリマー プレプリント (Polymer Preprints)」2002年、第43巻、第2号、p. 727

【非特許文献6】 「インターナショナル ジャーナル オブ バイオロジカル マクロモレキュルズ (International Journal of Biological Macromolecules)」1999年、第25巻、p. 265

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0025】

本発明は前記の課題を解決するもので、様々な機能性を向上するために親水性基あるいは極性基であるスルホン酸基及びその誘導体あるいはカルボキシル基及びその誘導体を導入したポリヒドロキシアルカノエートを含み、機能面においては環境の保全等への寄与がより高く、かつ高性能（高帯電量、帯電の立ち上がり早い、経時安定性に優れる、環境安定性が高い）で分散性の改良された負帯電性の荷電制御剤、前記荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナー、さらには前記静電荷像現像トナーを用いた画像形成方法ならびに画像形成装置を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0026】

そこで本発明者らは、上記のポリヒドロキシアルカノエートが荷電制御剤としてきわめて優れた特性を有し、かつ、人体や環境に対する安全性が高いことを見出し、さらには、前記荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー及び前記静電荷像現像用トナーを一定の現像システムを有する画像形成装置に使用した場合に著しい効果があることを見出した。

#### 【0027】

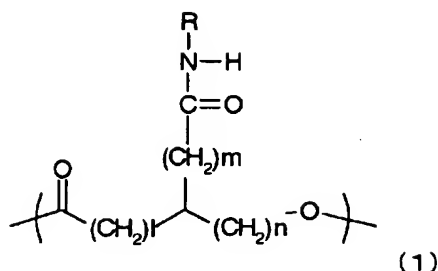
即ち、本発明は、粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、下記化学式（1）



で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むことを特徴とする荷電制御剤に関する。

【0028】

【化5】



【0029】

(式中、Rは $-Al-SO_2Rl$ を表し、

Rlは、OH、ハロゲン原子、ONa、OK、ORlaを表し、

RlaおよびAlは、各々が独立に、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素構造、置換もしくは未置換の芳香族環構造または置換もしくは未置換の複素環構造を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

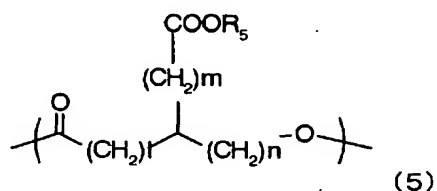
また、複数のユニットが存在する場合、R、Rl、Rla、Al、l、m、nは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0030】

また、本発明は、粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、下記化学式(5)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むことを特徴とする荷電制御剤に関する。

【0031】

【化6】



【0032】

(式中、R5は、水素、塩を形成する基またはR5aを表し、R5aは、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはアラルキル基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、R5、R5a、l、m、nは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

### 【0033】

また、本発明は、静電荷像現像トナーにおいて、少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、本発明の荷電制御剤を含有することを特徴とする静電荷像現像トナーに関する。

また、本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、前記静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、本発明の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法に関する。

### 【0034】

また、本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、前記静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、本発明の静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置に関する。

### 【発明の効果】

### 【0035】

本発明により、静電荷像現像用トナー組成中へ荷電制御剤として化学式(1)、あるいは(5)に示すポリヒドロキシアルカノエートを1種類以上添加することにより、帯電特性に優れ、かつトナー樹脂中への前記化合物の分散性、スベント性を向上し、また、画像形成装置での出力時においても、画像カブリを発生せず、転写性に優れ、かつ、電子写真プロセスに高度に適用した静電荷像現像用トナーを提供することが可能となる。また、本発明で使用する荷電制御剤は無色あるいは着色が弱いため、カラートナーに要求される色相に合わせて任意の着色剤を選定することが可能であり、かつ染料、顔料が有する本来の色相を何ら阻害することが無い点も特徴である。加えて本発明の静電荷像現像用トナーは、重金属を含有しないためにきわめて安全性が高く、また生分解性であるために、燃焼処理を行う必要もなく、大気汚染や地球温暖化の防止といった環境保全の点でも、産業上多大な効果をもたらすものである。

### 【発明を実施するための最良の形態】

### 【0036】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、上記のポリヒドロキシアルカノエートが荷電制御剤としてきわめて優れた特性を有し、かつ、人体や環境に対する安全性が高いことを見出し、さらには、前記荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー及び前記静電荷像現像用トナーを一定の現像システムを有する画像形成装置に使用した場合に著しい効果があることを見出し、本発明が完成した。

### 【0037】

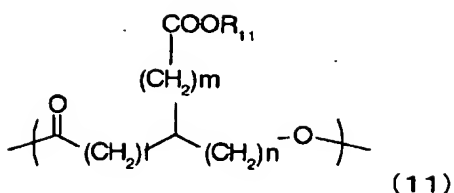
ここで、本発明で使用するポリヒドロキシアルカノエートは生分解性樹脂としての基本骨格を有しており、それゆえ、従来のプラスチックと同様、熔融加工等により各種製品の生産に利用することができるとともに、石油由来の合成高分子とは異なり、生物により分解され、自然界の物質循環に取り込まれるという際立った特性を有している。そのため、燃焼処理を行う必要もなく、大気汚染や地球温暖化を防止するという観点でも有効な材料であり、環境保全を可能とするプラスチックとして利用することができる。

### 【0038】

本発明で目的とする化学式(1)で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として用いる化学式(11)で表されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(13)で示すアミノスルホン酸化合物の少なくとも1種との反応で製造される。

### 【0039】

【化7】



【0040】

(式中、R<sub>11</sub>は、水素または、塩を形成する基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

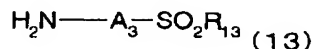
lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、l、m、n、R<sub>11</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0041】

【化8】



【0042】

(式中、R<sub>13</sub>は、OH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>13a</sub>を表し、

R<sub>13a</sub>、A<sub>3</sub>は、各々が独立に、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素構造、置換もしくは未置換の芳香族環構造または置換もしくは未置換の複素環構造を表す。また、複数のユニットが存在する場合、R<sub>13</sub>、R<sub>13a</sub>、A<sub>3</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0043】

更に詳しくは、R<sub>13</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>13a</sub>である。

R<sub>13a</sub>は直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表す。

【0044】

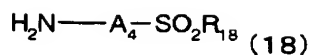
A<sub>3</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、置換もしくは未置換のナフタレン基、置換もしくは未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造を表す。A<sub>3</sub>が環構造の場合、未置換の環がさらに縮合してもよい。また、複数のユニットが存在する場合、R<sub>13</sub>、R<sub>13a</sub>、A<sub>3</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。

【0045】

A<sub>3</sub>が直鎖状の置換または未置換のアルキレン基の場合は、化学式(13)で表される化合物として下記の化学式(18)で表される化合物が挙げられる。

【0046】

【化 9】



【0047】

(式中、 $\text{R}_{18}$ は、 $\text{OH}$ 、ハロゲン原子、 $\text{ONa}$ 、 $\text{OK}$ または $\text{OR}_{18a}$ を表し、 $\text{R}_{18a}$ は、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表す。 $\text{A}$ は $\text{C}1\sim\text{C}8$ の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは未置換のアルキレン基を表し、炭素数1から20のアルキル基、アルコキシ基などで置換されていてもよい。)

【0048】

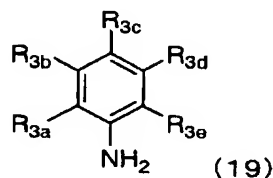
化学式(18)で示される化合物としては、2-アミノエタンスルホン酸(タウリン)、3-アミノプロパンスルホン酸、4-アミノブタンスルホン酸、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸や、そのアルカリ金属塩、エステル化物があげられる。

【0049】

$\text{A}$ が、置換または未置換のフェニレン基の場合は、化学式(13)で表される化合物としては、下記の化学式(19)で表される化合物が挙げられる。

【0050】

【化10】



【0051】

(式中、 $\text{R}_{3a}$ 、 $\text{R}_{3b}$ 、 $\text{R}_{3c}$ 、 $\text{R}_{3d}$ および $\text{R}_{3e}$ の少なくとも一つは $\text{SO}_2\text{R}_{3f}$ (ここで、 $\text{R}_{3f}$ は $\text{OH}$ 、ハロゲン原子、 $\text{ONa}$ 、 $\text{OK}$ または $\text{OR}_{3f1}$ を表し、 $\text{R}_{3f1}$ は、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表す。)であり、その他は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、 $\text{OH}$ 基、 $\text{NH}_2$ 基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{3g}$ (ここで、 $\text{R}_{3g}$ は $\text{H}$ 原子、 $\text{Na}$ 原子または $\text{K}$ 原子を表す。)、アセトアミド基、 $\text{OPh}$ 基、 $\text{NHPh}$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基を表す。また、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{3a}$ 、 $\text{R}_{3b}$ 、 $\text{R}_{3c}$ 、 $\text{R}_{3d}$ 、 $\text{R}_{3e}$ 、 $\text{R}_{3f}$ 、 $\text{R}_{3f1}$ 、 $\text{R}_{3g}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0052】

化学式(19)で示される化合物としては、p-アミノベンゼンスルホン酸(スルファニル酸)、m-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-トリイジン-4-スルホン酸、o-トリイジン-4-スルホン酸ナトリウム塩、p-トリイジン-2-スルホン酸、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸、o-アニシジン-5-スルホン酸、p-アニシジン-3-スルホン酸、3-ニトロアニリン-4-スルホン酸、2-ニトロアニリン-4-スルホン酸ナトリウム塩、4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム塩、1,5-ジニトロアニリン-4-スルホン酸、2-アミノフェノール-4-ヒドロキシ-5-ニトロベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸ナトリウム塩、2,4-ジメチルアニリン-6-スルホン酸、3,4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸、4-イソプロピルアニリン-6-スルホン酸、4-トリフルオロメ

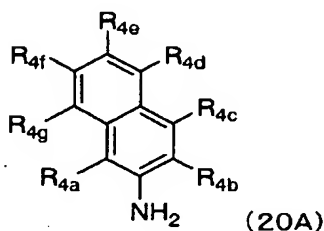
チルアニリンー6ースルホン酸、3ーカルボキシー4ーヒドロキシアニリンー5ースルホン酸、4ーカルボキシアニリンー6ースルホン酸、およびそのアルカリ金属塩、エステル化物等が挙げられる。

【0053】

A3が、置換または未置換のナフタレン基の場合は、化学式(13)で表される化合物としては下記の化学式(20A)又は化学式(20B)で表される化合物が挙げられる。

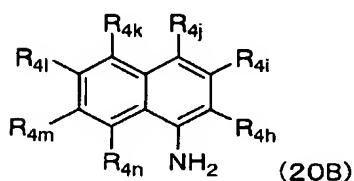
【0054】

【化11】



【0055】

【化12】



【0056】

(式(20A)中のR4a、R4b、R4c、R4d、R4e、R4fおよびR4gのうち少なくとも一つ、あるいは、式(20B)中のR4h、R4i、R4j、R4k、R4l、R4mおよびR4nのうち少なくとも一つは、SO<sub>2</sub>R4o(ここで、R4oはOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR4olを表し、R4olは、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基または置換もしくは未置換のフェニル基を表す。)であり、その他は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR4p(ここで、R4pは、H原子、Na原子またはK原子を表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表す。また、複数のユニットが存在する場合、R4a、R4b、R4c、R4d、R4e、R4f、R4g、R4h、R4i、R4j、R4k、R4l、R4m、R4n、R4o、R4ol、R4p、mは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0057】

化学式(20A)または(20B)で示される化合物としては、1ーナフチルアミンー5ースルホン酸、1ーナフチルアミンー4ースルホン酸、1ーナフチルアミンー8ースルホン酸、2ーナフチルアミンー5ースルホン酸、1ーナフチルアミンー6ースルホン酸、1ーナフチルアミンー7ースルホン酸、1ーナフチルアミンー2ーエトキシー6ースルホン酸、1ーアミノー2ーナフトールー4ースルホン酸、6ーアミノー1ーナフトールー3ースルホン酸、1ーアミノー8ーナフトールー2,4ースルホン酸ーナトリウム塩、1ーアミノー8ーナフトールー3,6ースルホン酸ーナトリウム塩など、スルホン酸、または

そのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

#### 【0058】

A3が置換または未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造の場合は、複素環として、ピリジン環、ピペラジン環、フラン環、チオール環などのいずれでもよい。化学式(13)で表される化合物としては、2-アミノピリジン-6-スルホン酸、2-アミノピペラジン-6-スルホン酸など、スルホン酸、またはそのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

#### 【0059】

スルホン酸エステルとしては、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素構造、置換もしくは未置換の芳香族環構造、置換もしくは未置換の複素環構造などがあげられる。特に、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基などが好ましい。エステル化の容易さなどの点から、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ などの基を有するものがさらに好ましい。

#### 【0060】

(化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートの製造方法)

本発明における化学式(11)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(13)で示すアミノスルホン酸化合物との反応について詳しく述べる。

本発明に用いられる化学式(13)に示す化合物の使用量は、出発原料として用いる化学式(11)に示すユニットに対して、0.1~50.0倍モル、好ましくは、1.0~20.0倍モルの範囲である。

#### 【0061】

本発明におけるカルボン酸とアミンからアミド結合を生成する方法としては、加熱脱水による縮合反応などがある。特に、ポリマー主鎖のエステル結合が切断されないようなマイルドな反応条件という点から、カルボン酸部分を活性化剤で活性化させ、活性アシル中間体を生成させてから、アミンと反応させる方法が有効である。活性アシル中間体として、酸ハロゲン化物、酸無水物、活性エステルなどがあげられる。特に、縮合剤を使用し、同一反応場中でアミド結合を形成する方法が、生産プロセスの簡略化という点からは好ましい。必要ならば、一旦、酸ハロゲン化物として単離してから、アミンとの縮合反応を行うことも可能である。

#### 【0062】

用いられる縮合剤としては、芳香族ポリアミドの重縮合に使用されるリン酸系縮合剤、ペプチド合成に使用されるカルボジイミド系縮合剤、酸塩化物系縮合剤などを化学式(13)と(11)の化合物の組み合わせにより、適宜選択することが可能である。

#### 【0063】

リン酸系縮合剤としては、亜リン酸エステル系縮合剤、リン塩化物系縮合剤、リン酸無水物系縮合剤、リン酸エステル系縮合剤、リン酸アミド系縮合剤、などがあげられる。

#### 【0064】

本発明の反応では、亜リン酸エステル等の縮合剤を用いることが可能である。この際使用される亜リン酸エステル類としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-*o*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-トリル、亜リン酸トリ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸トリ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-クロロフェニル、亜リン酸トリ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル等が挙げられる。中でも、亜リン酸トリフェニルが好ましく用いられる。また、ポリマーの溶解性、反応性などの向上のために、リチウムクロライド、塩化カルシウムなどの金属塩を添加してもよい。

#### 【0065】

カルボジイミド系縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCCと表すことがある)、*N*-エチル-*N'*-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド(EDC=WSC Iと表すことがある)、ジイソプロピルカルボジイミド(DIPCと表すことがあ

る)、などがあげられる。DCCあるいは、WSC Iと、N-ヒドロキシスクシンイミド(HONSuと表すことがある)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBTと表すことがある)、あるいは3-ヒドロキシ-4-オキソ-3,4-ジヒドロ-1,2,3-ベンゾトリアジン(HOObtと表すことがある)などと組み合わせて用いてもよい。

#### 【0066】

縮合剤の使用量は、化学式(11)に示す化合物に対して、0.1~50倍モル、好ましくは、1~20倍モルの範囲である。

#### 【0067】

反応では、必要に応じ、溶媒を使用することができる。使用することのできる溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミドなどの非プロトン性極性溶媒類、ピリジン、ピコリンなどのピリジン誘導体、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。特に好ましくは、ピリジン、N-メチルピロリドンなどが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、塩基の種類、反応条件等に応じて適宜定め得る。本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は-20℃~溶媒の沸点の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。本発明の方法において、反応時間は、通常、1~48時間の範囲である。特に、1~10時間が好ましい。

#### 【0068】

本発明において、このようにして生成した化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートを含む反応液は、常法である蒸留などにより精製可能である。または、水、メタノール及びエタノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等の溶媒を用いて、反応液に均一且つ、化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒と混合し、目的とする化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートを再沈殿することにより、回収することができる。ここで得られた化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒を用いて再沈殿する方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。

#### 【0069】

本発明の別の製造方法として、化学式(1)中のR部分が-AI-SO<sub>3</sub>Hの場合、アミンとの縮合反応後にメチルエステル化剤を用いて、化学式(1)中のR部分を-AI-SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>にメチルエステル化を行うこともできる。メチルエステル化剤としては、ガスクロマトグラフィー分析における脂肪酸のメチルエステル化方法を利用することができる。

#### 【0070】

酸触媒法である塩酸-メタノール法、三フッ化ホウ素-メタノール法、硫酸-メタノール法は、ナトリウムメトキシド法、テトラメチルゲアニジン法、トリメチルルシリルジアゾメタン法などの塩基触媒法などがあげられる。中でも、温和な条件下でメチル化ができるのでトリメチルルシリルジアゾメタン法が好ましい。

#### 【0071】

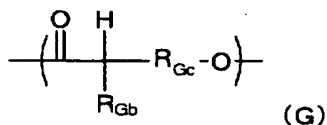
反応で使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。特に好ましくは、ハロゲン化炭化水素類などが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、反応条件等に応じて適宜定め得る。本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は-20~30℃の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤、試薬に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。

【0072】

また、本発明では、化学式（G）で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式（E）で示す化合物とを反応させる工程を経ることにより化学式（H）で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することができる。

【0073】

【化13】

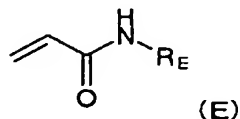


【0074】

（式中、 $\text{R}_{\text{Gc}}$ は、炭素数が0～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上は、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基が任意に置換されていてもよい。また、 $\text{R}_{\text{Gb}}$ は水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{\text{Gb}}$ 及び $\text{R}_{\text{Gc}}$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【0075】

【化14】

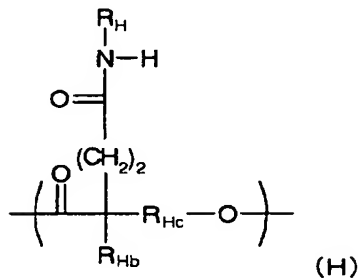


【0076】

（式中、 $\text{R}_{\text{E}}$ は $\text{---A}_{\text{E}}\text{---SO}_2\text{R}_{\text{E1}}$ を表す。 $\text{R}_{\text{E1}}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{\text{E2}}$ である。また、 $\text{R}_{\text{E2}}$ 及び $\text{A}_{\text{E}}$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{\text{E}}$ 、 $\text{R}_{\text{E1}}$ 、 $\text{R}_{\text{E2}}$ 及び $\text{A}_{\text{E}}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【0077】

【化15】



【0078】

（式中、 $\text{R}_{\text{H}}$ は $\text{---A}_{\text{H}}\text{---SO}_2\text{R}_{\text{H1}}$ を表す。 $\text{R}_{\text{H1}}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{\text{H2}}$ である。 $\text{R}_{\text{H2}}$ 及び $\text{A}_{\text{H}}$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水



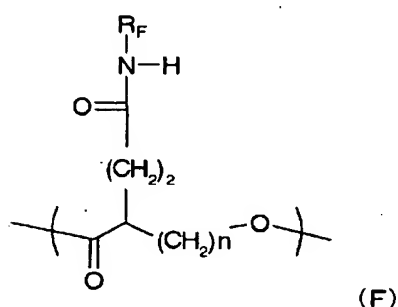
素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。 $R_{Hc}$ は、炭素数が0～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上は、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基が任意に置換されていてもよい。また、 $R_{Hb}$ は水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、 $R_H$ 、 $R_{H1}$ 、 $R_{Ha}$ 、 $R_{Hb}$ 、 $R_{Hc}$ 、 $A_H$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0079】

例えば、化学式(H)において、 $R_{Hc}$ の直鎖アルキレン鎖が無置換であり、 $R_{Hb}$ が水素原子である、化学式(F)で示すユニットを有するポリヒドロキシルアルカノエートは、出発原料として化学式(A)で示されるユニットを有するポリヒドロキシルアルカノエートを用い、塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と化学式(E)で示す化合物とを反応させる工程とを経ることにより製造することができる。

【0080】

【化16】

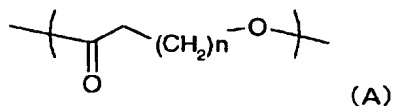


【0081】

(式中、 $n$ は、0～4から選ばれる整数である。 $R_F$ は $-A_F-SO_2R_{F1}$ を表す。 $R_{F1}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{Fa}$ である。 $R_{Fa}$ 及び $A_F$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。複数のユニットが存在する場合、 $R_F$ 、 $R_{F1}$ 、 $R_{Fa}$ 、 $A_F$ 及び $n$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。

【0082】

【化17】

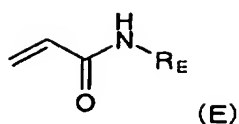


【0083】

(式中、 $n$ は、0～4から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0084】

【化 18】



【0085】

(式中、 $R_E$ は $-A_E-SO_2R_{E1}$ を表す。 $R_{E1}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{E2}$ である。また、 $R_{E2}$ 及び $A_E$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $R_E$ 、 $R_{E1}$ 、 $R_{E2}$ 、 $A_E$ 及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0086】

化学式(E)で示される化合物としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸や、そのアルカリ金属塩、そのエステル化物があげられる。

【0087】

化学式(A)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(E)で示す化合物との反応について詳しく述べる。

本発明は、ポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基に、化学式(E)で示される化合物をマイケル付加反応することで達成される。具体的には、マイケル付加の反応条件下で、化学式(A)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(A)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートのポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基をアニオン形成できる塩基とを反応させ、引き続き、化学式(E)で示す化合物とを反応させることにより達成される。また、本発明において、用いる化学式(E)で示す化合物の使用量は、化学式(A)に示すユニットに対して0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

【0088】

反応で使用される溶媒は、反応に不活性な溶媒であり、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、リグロイン又は石油エーテルのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン又はキシレンのような芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類；あるいは、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジノン又はヘキサメチルホスホトリアミドのようなアミド類であり、好ましくは、テトラヒドロフランである。

【0089】

反応は塩基の存在下で行われる。使用される塩基としては、メチルリチウム、ブチルリチウムのようなアルキルリチウム類；リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドのようなアルカリ金属ジシラジド類；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミドのようなリチウムアミド類であり、好ましくはリチウムジイソプロピルアミドである。また、塩基の使用量は、化学式(A)に示すユニットに対して、0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

【0090】

反応温度は、通常 $-78^{\circ}\text{C}$ ~ $40^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}$ ~ $30^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は通常、通常10分間~24時間の範囲である。特に、10分間~4時間が好ましい。

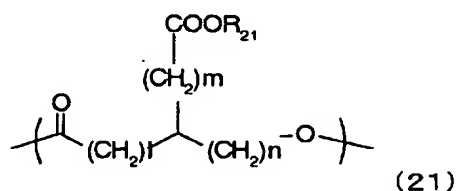
【0091】

本発明の化学式(5)で示すポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(21)

で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(22)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、そのポリヒドロキシアルカノエートの側鎖二重結合部分を酸化する方法により製造される。

【0092】

【化19】



【0093】

(式中、R<sub>21</sub>は、水素、塩を形成する基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

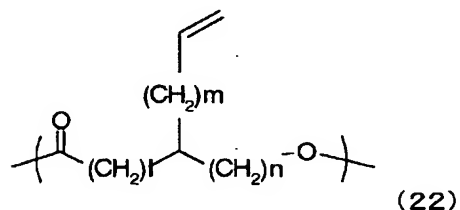
lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、R<sub>21</sub>、l、m、nは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0094】

【化20】



【0095】

(式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、l、m、nは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0096】

上記のような炭素-炭素の二重結合を、酸化剤により、酸化開裂してカルボン酸を得る方法としては、例えば、過マンガン酸塩を用いる方法(J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806 (1973))、重クロム酸塩を用いる方法(Org. Synth., 4, 698 (1963))、過ヨウ素酸塩を用いる方法(J. Org. Chem., 46, 19 (1981))硝酸を用いる方法(特開昭59-190945号公報)、オゾンを用いる方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 4273 (1959))等が知られており、また、Macromolecular chemistry, 4

、289-293 (2001) に、微生物生産したポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端の炭素-炭素二重結合を酸化剤として過マンガン酸カリウムを用い、反応を酸性条件下で行うことで、カルボン酸を得る方法が報告されている。本発明においても同様の方法を用いることができる。

#### 【0097】

酸化剤として用いる過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、酸化開裂反応が化学量論的反応であるため、化学式(22)で示すユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2~10モル当量使用するのがよい。

#### 【0098】

反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(22)で示すユニット1モルに対して、通常、0.2~2000モル当量、好ましくは0.4~1000モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量以上であれば好ましい収率となり、2000モル当量以下であれば酸による分解物が副生することが低減できるため、好ましい。また、反応を促進する目的でクラウンエーテルを用いることができる。この場合、クラウンエーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウンエーテルとしては、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジシクロ-18-クラウン-6-エーテル、18-クラウン-6-エーテルが一般的に用いられる。クラウンエーテルの使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して、通常0.005~2.0モル当量、好ましくは、0.01~1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

#### 【0099】

また、酸化反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を使用できる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアルカノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類およびアセトンが好ましい。

#### 【0100】

前記酸化反応において、化学式(22)で示すユニット含むポリヒドロキシアルカノエート、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いてポリヒドロキシアルカノエート及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエートのみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。さらには、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を先に仕込んでおき、続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき続いてポリヒドロキシアルカノエートを連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。反応温度は、通常-40~40℃、好ましくは-10~30℃とするのがよい。反応時間は、化学式(22)で示すユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2~48時間とするのがよい。

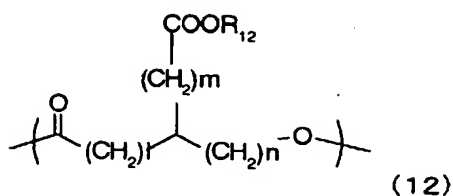
#### 【0101】

また、化学式(5)で示すポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(12)で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(10)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、その側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加

水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により製造される。

【0102】

【化21】



【0103】

(式中、R12は、水素、塩を形成する基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

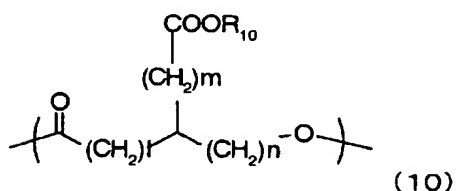
lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、l、m、n、R12は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0104】

【化22】



【0105】

(式中、R10は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、l、m、n、R10は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0106】

酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法を用いる場合、溶媒として水溶液中または、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの水親和性の有機溶媒中において、塩酸、硫酸、硝酸、或いはリン酸などの無機酸類の水溶液あるいはトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸を用いるか或いは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水性苛性アルカリ類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ類の水溶液、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシド

類のアルコール溶液を用いておこなうことができる。反応温度は、通常0～40℃、好ましくは0～30℃とするのがよい。反応時間は、通常0.5～48時間とするのがよい。但し、酸またはアルカリにより加水分解した場合、何れにおいても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合がある。

#### 【0107】

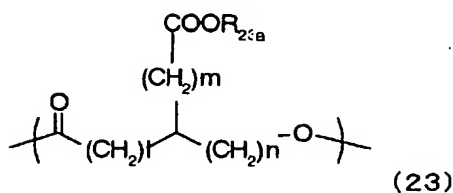
接触還元を含む水素化分解する方法を用いてカルボン酸を得る方法を用いる場合、下記の如く行われる。即ち、適宜な溶媒中において、-20℃～使用溶媒の沸点、好ましくは、0～50℃の範囲の温度で、還元触媒存在下、水素を常圧又は、加圧下で作用させて接触還元をおこなう。使用溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ピリジン、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。また、上記の混合溶媒として用いることもできる。還元触媒としては、パラジウム、白金、ロジウムなどの単独または担体に担持された触媒またはラネーニッケルなどが用いられる。反応時間は、通常0.5～72時間とするのがよい。このようにして生成した化学式(12)に示すポリヒドロキシアルカノエートを含む反応液は、ろ過により触媒を除去し、蒸留などにより溶媒を除去することで粗製のポリマーとして回収される。ここで得られた化学式(12)に示すポリヒドロキシアルカノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(12)もしくは化学式(12)に示すポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒を用いて再沈殿する方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。但し、接触還元を用いた場合においても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合もある。

#### 【0108】

また、本発明の化学式(5)で示すポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(23)で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(11)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを用い、エステル化剤を用いてエステル化することで製造される。

#### 【0109】

##### 【化23】



#### 【0110】

(式中、R<sub>23a</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

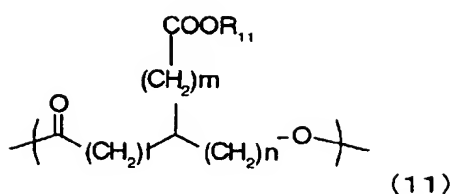
lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、R<sub>23a</sub>、l、m、nは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

#### 【0111】

【化24】



【0112】

(式中、R<sub>11</sub>は、水素または、塩を形成する基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、l、m、n、R<sub>11</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0113】

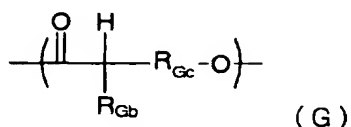
用いられるエステル化剤としては、ジアゾメタン及びDMFジメチルアセタール類を用いることができる。例えば、DMFジメチルアセタール、DMFジエチルアセタール、DMFジプロピルアセタール、DMFジイソプロピルアセタール、DMF-n-ブチルアセタール、DMF-tert-ブチルアセタール、またはDMFジネオペンチルアセタールなどと容易に反応し、対応するエステルを与える。また、アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコールなど、糖類、例えば、D-グルコース、D-フルクトース、その他の糖類などとは、酸触媒、または、DCCなどの縮合剤を用いた方法により反応を行うことで、エステル化されたポリヒドロキシアルカノエートが得られる。

【0114】

また、本発明では、化学式(G)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(K)で示す化合物とを反応させる工程を経ることにより化学式(J)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することができる。

【0115】

【化25】



【0116】

(式中、R<sub>Gc</sub>は、炭素数が0～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上は、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基が任意に置換されていてもよい。また、R<sub>Gb</sub>は水素原子、直鎖または分岐状の

アルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{Gb}$ 及び $R_{Gc}$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【0117】

【化26】

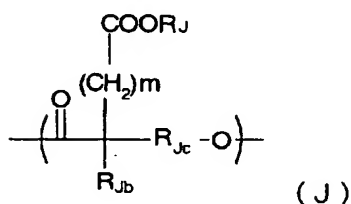


【0118】

(式中、 $m$ は、0～8から選ばれる整数である。 $X$ は、ハロゲン原子である。 $R_K$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。)

【0119】

【化27】



【0120】

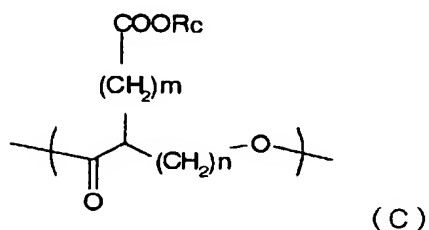
(式中、 $m$ は、0～8から選ばれる整数である。 $R_J$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。 $R_{Jc}$ は、炭素数が0～4の直鎖アルキレン鎖である。その直鎖アルキレン鎖上は、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基が任意に置換されていてもよい。また、 $R_{Jb}$ は水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、 $R_J$ 、 $R_{Jb}$ 及び $R_{Jc}$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0121】

例えば、化学式(J)において、アルキレン鎖が無置換であり、 $R_{Jc}$ が水素原子である、化学式(C)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(A)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と化学式(B)で示す化合物とを反応させる工程とを経ることにより製造することができる。

【0122】

【化28】



【0123】

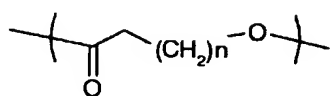
(式中、 $n$ は、0～4から選ばれる整数であり、 $m$ は、0～8から選ばれる整数である。 $R_c$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。複数の



ユニットが存在する場合、 $R_c$ 及び $m$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0124】

【化29】



(A)

【0125】

(式中、 $n$ は、0～4から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0126】

【化30】

$X(CH_2)_mCOOR_B$  (B)

【0127】

(式中、 $m$ は、0～8から選ばれる整数である。 $X$ は、ハロゲン原子である。 $R_B$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。)

【0128】

化学式(B)で示される化合物としては、クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸プロピル、クロロギ酸イソプロピル、クロロギ酸ブチル、クロロギ酸シクロヘキシル、クロロギ酸ベンジル、ブromoギ酸メチル、ブromoギ酸エチル、ブromoギ酸プロピル、ブromoギ酸イソプロピル、ブromoギ酸ブチル、ブromoギ酸シクロヘキシル、ブromoギ酸ベンジル、クロロ酢酸メチル、クロロ酢酸エチル、クロロ酢酸プロピル、クロロ酢酸イソプロピル、クロロ酢酸ブチル、クロロ酢酸シクロヘキシル、クロロ酢酸ベンジル、ブromo酢酸メチル、ブromo酢酸エチル、ブromo酢酸プロピル、ブromo酢酸イソプロピル、ブromo酢酸ブチル、ブromo酢酸シクロヘキシル、ブromo酢酸ベンジル、3-クロロプロピオン酸メチル、3-クロロプロピオン酸エチル、3-クロロプロピオン酸プロピル、3-クロロプロピオン酸イソプロピル、3-クロロプロピオン酸ブチル、3-クロロプロピオン酸シクロヘキシル、3-クロロプロピオン酸ベンジル、3-ブromoプロピオン酸メチル、3-ブromoプロピオン酸エチル、3-ブromoプロピオン酸プロピル、3-ブromoプロピオン酸イソプロピル、3-ブromoプロピオン酸ブチル、3-ブromoプロピオン酸シクロヘキシル、3-ブromoプロピオン酸ベンジル、4-クロロ酪酸メチル、4-クロロ酪酸エチル、4-クロロ酪酸プロピル、4-クロロ酪酸イソプロピル、4-クロロ酪酸ブチル、4-クロロ酪酸シクロヘキシル、4-クロロ酪酸ベンジル、4-ブromo酪酸メチル、4-ブromo酪酸エチル、4-ブromo酪酸プロピル、4-ブromo酪酸イソプロピル、4-ブromo酪酸ブチル、4-ブromo酪酸シクロヘキシル、4-ブromo酪酸ベンジル、5-クロロ吉草酸メチル、5-クロロ吉草酸エチル、5-クロロ吉草酸プロピル、5-クロロ吉草酸イソプロピル、5-クロロ吉草酸ブチル、5-クロロ吉草酸シクロヘキシル、5-クロロ吉草酸ベンジル、5-ブromo吉草酸メチル、5-ブromo吉草酸エチル、5-ブromo吉草酸プロピル、5-ブromo吉草酸イソプロピル、5-ブromo吉草酸ブチル、5-ブromo吉草酸シクロヘキシル、5-ブromo吉草酸ベンジル、6-クロロヘキサ酸メチル、6-クロロヘキサ酸エチル、6-クロロヘキサ酸プロピル、6-クロロヘキサ酸イソプロピル、6-クロロヘキサ酸ブチル、6-クロロヘキサ酸シクロヘキシル、6-クロロヘキサ酸ベンジル、6-ブromoヘキサ酸メチル、6-ブromoヘキサ酸エチル、6-ブromoヘキサ酸プロピル、6-ブromoヘキサ酸イソプロピル、6-ブromoヘキサ酸ブチル、6-ブromo

ヘキサン酸シクロヘキシル、6-ブromoヘキサン酸ベンジル、7-クロロヘブタン酸メチル、7-クロロヘブタン酸エチル、7-クロロヘブタン酸プロピル、7-クロロヘブタン酸イソプロピル、7-クロロヘブタン酸ブチル、7-クロロヘブタン酸シクロヘキシル、7-クロロヘブタン酸ベンジル、7-ブromoヘブタン酸メチル、7-ブromoヘブタン酸エチル、7-ブromoヘブタン酸プロピル、7-ブromoヘブタン酸イソプロピル、7-ブromoヘブタン酸ブチル、7-ブromoヘブタン酸シクロヘキシル、7-ブromoオクタン酸ベンジル、8-クロロオクタン酸メチル、8-クロロオクタン酸エチル、8-クロロオクタン酸プロピル、8-クロロオクタン酸イソプロピル、8-クロロオクタン酸ブチル、8-クロロオクタン酸シクロヘキシル、8-クロロオクタン酸ベンジル、8-ブromoオクタン酸メチル、8-ブromoオクタン酸エチル、8-ブromoオクタン酸プロピル、8-ブromoオクタン酸イソプロピル、8-ブromoオクタン酸ブチル、8-ブromoオクタン酸シクロヘキシル、8-ブromoオクタン酸ベンジル、9-クロロノナン酸メチル、9-クロロノナン酸エチル、9-クロロノナン酸プロピル、9-クロロノナン酸イソプロピル、9-クロロノナン酸ブチル、9-クロロノナン酸シクロヘキシル、9-クロロノナン酸ベンジル、9-ブromoノナン酸メチル、9-ブromoノナン酸エチル、9-ブromoノナン酸プロピル、9-ブromoノナン酸イソプロピル、9-ブromoノナン酸ブチル、9-ブromoノナン酸シクロヘキシル、9-ブromoノナン酸ベンジル等があげられる。

#### 【0129】

本発明における化学式(A)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(B)で示す化合物との反応について詳しく述べる。

本発明は、ポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基に、化学式(B)で示される化合物を付加反応することで達成される。具体的には、付加反応の条件下で、化学式(A)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(A)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートのポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基をアニオン形成できる塩基とを反応させ、引き続き、化学式(B)で示す化合物とを反応させることにより達成される。また、本発明において、用いる化学式(B)で示す化合物の使用量は、化学式(A)に示すユニットに対して0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

#### 【0130】

反応で使用される溶媒は、反応に不活性な溶媒であり、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘブタン、リグロイン又は石油エーテルのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン又はキシレンのような芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類；あるいは、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジノン又はヘキサメチルホスホトリアミドのようなアミド類であり、好ましくは、テトラヒドロフランである。

#### 【0131】

反応は塩基の存在下で行われる。使用される塩基としては、メチルリチウム、ブチルリチウムのようなアルキルリチウム類；リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドのようなアルカリ金属ジシラジド類；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミドのようなリチウムアミド類であり、好ましくはリチウムジイソプロピルアミドである。また、本発明における塩基の使用量は、化学式(A)に示すユニットに対して、0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

#### 【0132】

反応温度は、通常-78℃~40℃であり、好ましくは-78℃~30℃である。反応時間は通常、通常10分間~24時間の範囲である。特に、10分間~4時間が好ましい。

#### 【0133】

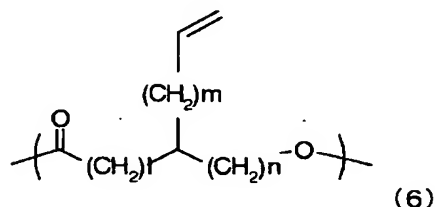
上記の製造方法によって、化学式（C）で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートが製造できる。

【0134】

化学式（6）で示されるポリヒドロキシアルカノエートは、化学式（8）で示されるω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物を触媒の存在下で重合することにより製造される。

【0135】

【化31】

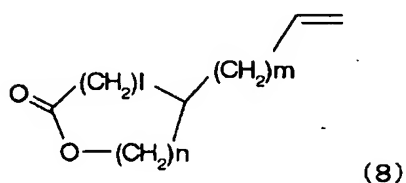


【0136】

（式中の  $l$ 、 $m$ 、 $n$  について、  
 $l$  が 0、2～4 から選ばれた整数であり、 $n$  が 0～4 から選ばれた整数であるとき、 $m$  は 0～8 から選ばれた整数であり、  
 $l$  が 1 であり、 $n$  が 1～4 から選ばれた整数であるとき、 $m$  は 0～8 から選ばれた整数であり、  
 $l$  が 1 であり、 $n$  が 0 であるとき、 $m$  は 0 である。  
また、複数のユニットが存在する場合、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【0137】

【化32】



【0138】

（式中の  $l$ 、 $m$ 、 $n$  について、  
 $l$  が 0、2～4 から選ばれた整数であり、 $n$  が 0～4 から選ばれた整数であるとき、 $m$  は 0～8 から選ばれた整数であり、  
 $l$  が 1 であり、 $n$  が 1～4 から選ばれた整数であるとき、 $m$  は 0～8 から選ばれた整数であり、  
 $l$  が 1 であり、 $n$  が 0 であるとき、 $m$  は 0 である。）

【0139】

ω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物である化学式（8）を用いた化学式（6）で示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造では、重合方法については、特に制限はなく、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法などを採択することができる。また、重合溶媒を用いる場合は、その溶媒は特に限定されず、例えば炭素数 5～18 の脂肪族炭化水素や環式炭化水素、炭素数 6～20 の芳香族炭化水素などの

不活性溶媒、テトラヒドロフラン、クロロホルム、オルトジクロロベンゼン、ジオキサンなどを用いることができる。

#### 【0140】

重合に使用する触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、フッ化第一スズ、酢酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、その他のスズ塩が挙げられる。また、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリ-*i*s*o*-プロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリ-*i*s*o*-ブトキシアルミニウム、塩化アルミニウム、ジ-*i*s*o*-プロピル亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、三フッ化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

#### 【0141】

これらの触媒の使用量は、モノマー化合物の総量に対し、0.0001~10質量%の範囲であり、より好ましくは0.001~5質量%の範囲である。

#### 【0142】

開環重合に際し、重合開始剤として、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、脂肪族アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、*p*-*t*er-*t*-ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの脂肪族アルコールは、用いられるアルコールの種類などの条件により若干の相違はあるが、通常、モノマーの総量に対し、0.01~10質量%の割合で用いられる。

#### 【0143】

開環重合反応温度は、25~200℃の範囲であり、好ましくは50~200℃、より好ましくは100~180℃の範囲である。開環重合反応は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、あるいは減圧、もしくは加圧下で行ってもよく、その際、逐次、触媒、アルコールを添加してもかまわない。

#### 【0144】

また、機械特性、分解特性など物性を種々変化させるために、第2成分等を共重合させてもよい。具体的には、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルや $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類を共重合させることができる。更に、具体的には $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルとしては、グリコリド、ラクチド、 $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ吉草酸、 $\alpha$ -ヒドロキシイソ吉草酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシカプロン酸、 $\alpha$ -ヒドロキシイソカプロン酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ -メチル吉草酸、 $\alpha$ -ヒドロキシヘプタン酸、マンデル酸、 $\beta$ -フェニル乳酸等の分子間環状ジエステルが挙げられる。また、不斉炭素を有するものは、L体、D体、ラセミ体、メソ体のいずれでもよい。また、環状ジエステルは異なる $\alpha$ -オキシ酸分子同士により形成されるものであっても一向に構わない。具体的には、グリコール酸と乳酸の間の環状ジエステルであり、3-メチル-2,5-ジケト-1,4-ジオキサンなどが挙げられる。また、 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類としては、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -イソバレロラクトン、 $\beta$ -カプロラクトン、 $\beta$ -イソカプロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、11-オキシデカン酸ラクトン、*p*-ジオキサノン、1,5-ジオキセパン

— 2 — オン等の分子内閉環化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0145】

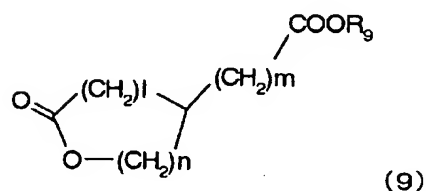
重合によって得られるポリエステルの数平均分子量は、重合触媒の種類や量、重合温度、重合時間などの条件を変えることで種々の数平均分子量のものが得られるが、1,000～1,000,000が好ましい。

【0146】

また、化学式(10)で示されるポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(9)で示されるω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物を触媒の存在下で重合することにより製造される

【0147】

【化33】



【0148】

(式中、R9は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

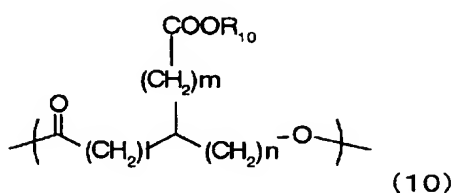
lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。)

【0149】

【化34】



【0150】

(式中、R10は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基を表す。

また、式中のl、m、nについて、

lが0、2～4から選ばれた整数であり、nが0～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが1～4から選ばれた整数であるとき、mは0～8から選ばれた整数であり、

lが1であり、nが0であるとき、mは0である。

また、複数のユニットが存在する場合、l、m、n、R10は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0151】

$\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物である化学式(9)を用いた化学式(10)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートの製造では、重合方法については、特に制限はなく、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法などを採択することができる。また、重合溶媒を用いる場合は、その溶媒は特に限定されず、例えば炭素数5~18の脂肪族炭化水素や環式炭化水素、炭素数6~20の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、テトラヒドロフラン、クロロホルム、オルトジクロロベンゼン、ジオキサンなどを用いることができる。

#### 【0152】

重合に使用する触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、フッ化第一スズ、酢酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、その他のスズ塩が挙げられる。また、トリエトキシアリミニウム、トリ-*n*-プロポキシアリミニウム、トリ-*i*s<sub>o</sub>-プロポキシアリミニウム、トリ-*n*-ブトキシアリミニウム、トリ-*i*s<sub>o</sub>-ブトキシアリミニウム、塩化アリミニウム、ジ-*i*s<sub>o</sub>-プロピル亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、三フッ化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。

#### 【0153】

これらの触媒の使用量は、モノマー化合物の総量に対し、0.0001~10質量%の範囲であり、より好ましくは0.001~5質量%の範囲である。

#### 【0154】

開環重合に際し、重合開始剤として、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、脂肪族アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、*p*-*tert*-ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの脂肪族アルコールは、用いられるアルコールの種類などの条件により若干の相違はあるが、通常、モノマーの総量に対し、0.01~10質量%の割合で用いられる。

#### 【0155】

開環重合反応温度は、25~200℃の範囲であり、好ましくは50~200℃、より好ましくは100~180℃の範囲である。開環重合反応は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、あるいは減圧、もしくは加圧下で行ってもよく、その際、逐次、触媒、アルコールを添加してもかまわない。

#### 【0156】

また、機械特性、分解特性など物性を種々変化させるために、第2成分等を共重合させてもよい。具体的には、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルや $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類を共重合させることができる。更に、具体的には $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルとしては、グリコリド、ラクチド、 $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシイソ酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ吉草酸、 $\alpha$ -ヒドロキシイソ吉草酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシカプロン酸、 $\alpha$ -ヒドロキシイソカプロン酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ -メチル吉草酸、 $\alpha$ -ヒドロキシヘプタン酸、マンデル酸、 $\beta$ -フェニル乳酸等の分子間環状ジエステルが挙げられる。また、不斉炭素有するものは、L体、D体、ラセミ体、メソ体のいずれでもよい。また、環状ジエステルは異なる $\alpha$ -オキシ酸分子同士により形成されるものであっても一向に構わない。具体的には、グリコール酸と乳酸の間の環状ジエステルであり、3-メチル-2,5-ジケト-

1, 4-ジオキサンなどが挙げられる。また、 $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類としては、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -イソバレロラクトン、 $\beta$ -カプロラクトン、 $\beta$ -イソカプロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、11-オキシデカン酸ラクトン、p-ジオキサノン、1,5-ジオキセパン-2-オン等の分子内閉環化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0157】

重合によって得られるポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、重合触媒の種類や量、重合温度、重合時間などの条件を変えることで種々の分子量のものが得られるが、1,000~1,000,000が好ましい。

#### 【0158】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの分子量は、相対分子量、絶対分子量として測定可能である。簡便にたとえばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPCと表すことがある）などにより測定できる。具体的なGPCの測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアルカノエートを可溶な溶媒に溶解し、同様の移動相で測定する。検出器としては、示差屈折（RI）検出器または紫外（UV）検出器など測定するポリヒドロキシアルカノエートに合わせて用いることができる。標準試料（ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなど）との相対比較として分子量が求められる。溶媒としては、ジメチルホルムアミド（DMFと表すことがある）、ジメチルスルホキシド（DMSOと表すことがある）、クロロホルム、テトラヒドロフラン（THFと表すことがある）、トルエン、ヘキサフルオロイソプロパノール（HFIPと表すことがある）などポリマーが可溶なものから選択すればよい。極性溶媒の場合には、塩添加により測定することもできる。

#### 【0159】

また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比率（ $M_w/M_n$ ）が、1~10の範囲内にある上記ポリヒドロキシアルカノエートを使用することが好ましい。

#### 【0160】

##### 〔トナーへの応用〕

本発明に係るポリヒドロキシアルカノエートの用途として、静電荷像現像用トナーおよびそれを用いた画像形成プロセスへの応用が挙げられる。具体的には、トナーに内添または外添される荷電制御剤として利用可能である。

#### 【0161】

すなわち、本発明の荷電制御剤は上記のポリヒドロキシアルカノエートであり、さらには少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、該荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナーである。

#### 【0162】

更には、外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、前記静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、上記の静電荷像現像トナーを使用する画像形成方法であり、また外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、前記静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、上記の静電荷像現像トナーを使用する画像形成装置である。

#### 【0163】

##### ＜荷電制御剤としての使用＞

本発明の荷電制御剤として使用するポリヒドロキシアルカノエートの構造で重要なこと

は、化学式(1)あるいは(5)に示すモノマーユニットのように側鎖にスルホン酸基あるいはその誘導体、あるいは、カルボキシル基あるいはその誘導体を含む構造を有していることである。これらアニオン性あるいは電子吸引性の官能基を有するユニットが、負帯電性をさらに向上させるためには好ましく、実際、本発明の荷電制御剤は優れた負帯電性を有するものである。

#### 【0164】

本発明の荷電制御剤として使用するポリヒドロキシアルカノエートはバインダー樹脂に対する相溶性が良好であり、特にポリエステル系のバインダー樹脂に対する相溶性がきわめて良好である。本発明のポリヒドロキシアルカノエートを含有せしめた静電荷像現像トナーは帯電量が高く、その経時安定性も良好であることから、この静電荷像現像トナーを長時間保存しても静電記録の画像形成において安定して鮮明な画像を与え、また、無色あるいは着色はきわめて薄く、良好な負帯電性能を有するため、黒色の負帯電トナーおよびカラートナー何れについても製出することが出来る。

#### 【0165】

さらに、本発明の荷電制御剤であるポリヒドロキシアルカノエートを構成するモノマーユニットの種類／組成比を適宜選択することにより、幅広い相溶性の制御が可能である。ここで、荷電制御剤がトナーバインダー中でミクロ相分離構造をとるよう樹脂組成を選択すると、トナーの電気的連続性が生じないため安定に電荷を保持することが可能となる。また、本発明の荷電制御剤であるポリヒドロキシアルカノエートは重金属を含まないため、懸濁重合法や乳化重合法でトナーを作成する際には、含金属の荷電制御剤で見られるような重金属による重合禁止作用がないので、安定してトナーを製出することが出来る。

#### 【0166】

(ポリヒドロキシアルカノエートのトナーへの添加)

本発明において、上記した化合物をトナーに含有させる方法としては、トナーに内添する方法とトナーに外添する方法がある。内添する場合の添加量は、バインダー樹脂と該荷電制御剤の質量割合として、通常0.1～50質量%、好ましくは0.2～20質量%の範囲で使用するのがより好ましい。0.1質量%よりも多くすると、トナーの帯電性における改良の度合いが顕著になり好ましい。一方、50質量%以下とすると、経済的な観点から好ましい。また、外添する場合には、バインダー樹脂と該荷電制御剤の質量割合は0.01～5質量%とすることが好ましく、特に、メカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。更に、本発明の荷電制御剤のポリヒドロキシアルカノエートは、公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。

#### 【0167】

荷電制御剤として用いる場合の上記ポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、通常1,000～1,000,000であり、好ましくは1,000～300,000である。数平均分子量を1,000以上とするとバインダー樹脂に完全相溶せず不連続なドメインを形成するために帯電量が十分なものとなるとともに、トナーの流動性に良好な影響を与える。また、数平均分子量を1,000,000以下とするとトナー中に分散させるのが容易となる。

#### 【0168】

ポリヒドロキシアルカノエートの分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定することができる。具体的なGPCの測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアルカノエートを0.1質量%LiBr含有ジメチルホルムアミド(DMF)、クロロホルムなどに溶解し多サンプルを同様の移動相で測定し、標準ポリスチレン樹脂の検量線から分子量分布を求めた。

#### 【0169】

また、荷電制御剤として用いる場合、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が、1～10の範囲内にある上記ポリヒドロキシアルカノエートを使用することが好ましい。

#### 【0170】



本発明において荷電制御剤として使用するポリヒドロキシアルカノエートは、20～150℃、特に40～150℃の融点を持つか、または融点は持たないが10～150℃、特に20～150℃のガラス転移点を持つことが好ましい。上記融点が20℃以上または融点を持たずガラス転移点が10℃以上の場合は、トナーの流動性や、保存性に好影響を与え好ましい。また、融点が150℃以下であるかまたは融点を持たずガラス転移点が150℃以下である場合は、荷電制御剤をトナー中に混練することが容易になり、帯電量分布が均一となり好ましい。この場合における融点 $T_m$ およびガラス転移点 $T_g$ の測定には、例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行えばよい。

#### 【0171】

本発明の静電荷像現像トナーにおいて、バインダー樹脂と該荷電制御剤の質量割合は、通常0.1～50質量%、好ましくは0.2～20質量%である。本発明の静電荷像現像トナーの組成比は、トナー質量に基づき、通常、前記荷電制御剤が0.1～50質量%、バインダー樹脂が20～95質量%、着色材料が0～15質量%であり、必要により磁性粉（鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物）を着色材料としての機能を兼ねて60質量%以下含有していてもよい。さらに種々の添加剤（滑剤（ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど）および他の荷電制御剤（含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩など）など）を含有させることができる。また、トナーの流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末等を用いることもできる。これら添加剤の量はトナー質量に基づき通常10質量%以下である。

#### 【0172】

本発明のトナーにおいては、バインダー樹脂の少なくとも一部が連続相を形成しており、荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していることが好ましい。不連続なドメインを形成せずにトナーバインダー中に荷電制御剤が完全相溶する場合と比較して、添加した荷電制御剤がトナー表面に露出しやすくなり、少量の添加で効果を発現する。また、該ドメインの分散粒径は、好ましくは0.01～4 $\mu m$ であり、さらに好ましくは0.05～2 $\mu m$ である。4 $\mu m$ 以下とすると分散性が良好であり、帯電量分布が均一になるとともに、トナーの透明性が良好となり好ましい。また、分散粒径を0.01 $\mu m$ 以上とすると、不連続なドメインが形成されやすく、少量の荷電制御剤の添加で効果を発現し好ましい。前記荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していること、およびその分散粒径は、透過型電子顕微鏡などでトナーの切片を観察することで確認できる。界面を明瞭に観察するために、四酸化ルテニウム、四酸化オスニウムなどでトナー切片を染色した後に電子顕微鏡観察をすることも有効である。

#### 【0173】

また、本発明の静電制御剤のポリヒドロキシアルカノエートが形成する不連続なドメインの粒径を小さくする目的で、ポリヒドロキシアルカノエートに対して相溶性を有しかつバインダー樹脂に対しても相溶性を有する重合体を相溶化剤として含有させることもできる。相溶化剤としては、ポリヒドロキシアルカノエートの構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を50モル%以上含有する重合体鎖と、バインダー樹脂の構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を50モル%以上含有する重合体鎖がグラフト状またはブロック状に結合した重合体などが挙げられる。相溶化剤の使用量はポリヒドロキシアルカノエートに対して、通常30質量%以下であり、好ましくは1～10質量%である。

#### 【0174】

##### <他の構成材料>

以下、本発明の静電荷像現像用トナーを構成するその他の構成材料について説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、上記荷電制御剤の他に、バインダー樹脂、着色剤、および必要に応じて添加されるその他の添加物から構成されている。

#### 【0175】

##### （バインダー樹脂）

先ず、バインダー樹脂としては、一般的な熱可塑性樹脂をバインダー樹脂として用いることができる。例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等を使用することが可能であり、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用することができ、特に限定されない。

#### 【0176】

また、本発明の荷電制御剤は、トナーとする前にバインダー樹脂とあらかじめ混合し、荷電制御能をもつ本発明のトナーバインダー組成物として用いることができる。例えば、バインダー樹脂としては、スチレン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマーなどが挙げられ、単独または混合して使用することができる。

#### 【0177】

(バインダー樹脂の具体例)

スチレン系ポリマーとしては、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体、スチレンとジエン系単量体(ブタジエン、イソブレンなど)との共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体などが挙げられる。ポリエステル系ポリマーとしては芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重縮合物などが挙げられる。エポキシ系ポリマーとしては芳香族ジオールとエピクロロヒドリンとの反応物およびこれの変性物などが挙げられる。ポリオレフィン系ポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらと他の共重合可能な単量体との共重合体などが挙げられる。ポリウレタン系ポリマーとしては芳香族ジイソシアネートと芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重付加物などが挙げられる。

#### 【0178】

本発明の荷電制御剤と組み合わせて用いられるバインダー樹脂の具体例としては、以下に挙げる重合性単量体の重合体、または、これらの混合物、或いは、以下に挙げる重合性単量体を2種類以上使用して得られる共重合生成物が挙げられる。このようなものとしては、具体的には、例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、或いはスチレン-メタクリル酸系共重合体などのスチレン系ポリマー、さらにはポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマー等が挙げられ、好ましく使用できる。

#### 【0179】

重合性単量体の具体例としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン系不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニ

ルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロベニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体；前述の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチル、フタル酸、コハク酸、テレフル酸などのジカルボン酸類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等のポリオール化合物；p-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類；エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノブタン、モノエタノールアミン等のアミン類；ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0180】

##### （架橋剤）

本発明の荷電制御剤と組み合わせて使用するバインダー樹脂を形成する場合、必要に応じて下記に挙げるような架橋剤を用いることもできる。例えば、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス（4-アクリロキシボリエトキシフェニル）プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート（MANDA、日本化薬製；商品名）、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの等が挙げられる。

#### 【0181】

2官能以上の多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2-ビス（4-メタクリロキシ、ボリエトキシフェニル）プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリールクロレンジート等が挙げられる。

#### 【0182】

##### （重合開始剤）

また、本発明の荷電制御剤と組み合わせて使用するバインダー樹脂を形成するには、下記に挙げるような重合開始剤を必要に応じて用いることができる。例えば、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパーバレート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 4-ビス（t-ブチルパーオキシカルボニル）シクロヘキサン、2, 2-ビス（t-ブチルパーオキシ）オクタン、n-ブチル4, 4-ビス（t-ブチルパーオキシ）バレート、2, 2-ビス（t-ブチルパーオキシ）ブタン

、1, 3-ビス(4-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(4-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-tert-ブチルパーオキシ $\alpha$ -メチルサクシネート、ジ-tert-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコールビス(tert-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-tert-ブチルパーオキシトリメチルアジベート、トリス(tert-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(tert-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。これらは単独或いは併用して使用できる。その使用量はモノマー100質量部に対し、0.05質量部以上(好ましくは0.1~15質量部)の濃度で用いられる。

#### 【0183】

(他の生分解性プラスチック)

さらに本発明においては、生分解性プラスチックについても好ましく使用できる。生分解性プラスチックとしては、「エコスター」、「エコスタープラス」(萩原工業社製; 商品名)、「バイオボール」(モンサント社製; 商品名)、「アジコート」(味の素社製; 商品名)、「セルグリーン」(ダイセル化学社製; 商品名)、「ビオノーレ」(昭和高分子社製; 商品名)、「エコプラスチック」(トヨタ自動車社製; 商品名)、「レイシア」(三井化学社製; 商品名)、「バイオグリーン」(三菱ガス化学社製; 商品名)、「Nature Works」(カーギル・ダウ社製; 商品名)、「Biomax」(デュボン社製; 商品名)等が挙げられる。

#### 【0184】

これらの中で、ポリカプロラクトン(即ち、 $\epsilon$ -カプロラクトンの重合体)あるいはポリ乳酸は、リパーゼ、エステラーゼなどにより完全に容易に分解される点、そして他の樹脂とのブレンド、または共重合などによる物理的性質の改変を行いやすい点で特に好ましい。

#### 【0185】

これらのバインダー樹脂と本発明の荷電制御剤の組み合わせは、バインダー樹脂の高分子の構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造とができるだけ類似していることが好ましい。バインダー樹脂の高分子構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造が大きく異なるとバインダー樹脂中への荷電制御剤の分散が不十分になりやすい。

#### 【0186】

本発明の荷電制御剤をバインダー樹脂に内添する質量割合は、通常0.1~50質量%、好ましくは0.2~20質量%である。ここで、内添する荷電制御剤の質量割合を0.1質量%以上とすると、帯電量が高くなり、50質量%以下とするとトナーの帯電安定性が良好となり好ましい。

#### 【0187】

<他の荷電制御剤>

本発明の荷電制御剤以外にも、従来使用されている荷電制御剤を本発明の荷電制御剤とともに利用することも可能である。具体例としては、ニグロシン系染料、四級アンモニウム塩、モノアゾ系の金属錯体塩染料等を挙げることができる。荷電制御剤の添加量はバインダー樹脂の帯電性、着色剤の添加量・分散方法を含めた製造方法、その他の添加剤の帯電性等の条件を考慮した上で決めることができるが、バインダー樹脂100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは0.5~10質量部の割合で用いることができる。この他、金属酸化物等の無機粒子や前記有機物質で表面処理した無機物質を用いても良い。これら荷電制御剤は、バインダー樹脂中に混合添加して用いても、トナー粒子表面に付着させた形で用いても良い。

#### 【0188】

### ＜着色剤＞

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用でき、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、モノアゾ系赤色顔料、ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、アントラキノン染料等、その他あらゆる顔料及び／または染料を用いることができる。

#### 【0189】

より具体的には、本発明の静電荷像現像用トナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、着色剤としては、例えば、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。

#### 【0190】

顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等を使用することができる。

#### 【0191】

また、本発明の静電荷像現像用トナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として次の様なものを使用することができる。例えば、マゼンタ色トナー用の着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

#### 【0192】

本発明においては、上記に挙げた顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料とを併用して、その鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。その場合に使用し得るマゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C. I. ディスパーズレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C. I. ディスパーズバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28等の塩基性染料が挙げられる。

#### 【0193】

その他の着色顔料としては、シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45、または、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔

料等が挙げられる。

#### 【0194】

イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、C. I. バットイエロー1、3、20等が挙げられる。

#### 【0195】

上記したような染料及び顔料は、単独で使用してもよく、さもなければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。

#### 【0196】

なお、環境保全や人体に対する安全性などを考慮した場合には、各種の食用レーキ等の食用色素を好適に使用可能であり、例えば、食用赤色40号アルミニウムレーキ、食用赤色2号アルミニウムレーキ、食用赤色3号アルミニウムレーキ、食用赤色106号アルミニウムレーキ、食用黄色5号アルミニウムレーキ、食用黄色4号アルミニウムレーキ、食用青色1号アルミニウムレーキ、食用青色2号アルミニウムレーキなどが挙げられる。

#### 【0197】

また、上記の非水溶性食用色素は、荷電制御剤としても機能し得る。その場合、負帯電用としては、上記のアルミニウムレーキを好適に用い得る。このように、非水溶性食用色素が荷電制御剤の機能を有する場合、トナーの環境安全性が向上するだけでなくトナーのコストダウンにも寄与し得る。

#### 【0198】

上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することが可能である。通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、これらの着色剤は、通常、バインダー樹脂100質量部に対して、0.1～60質量部好ましくは0.5～20質量部程度の割合で使用される。

#### 【0199】

##### <トナーの他の成分>

本発明の静電荷像現像用トナー中には、上記したバインダー樹脂及び着色剤成分の他に、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で以下の化合物を含有させてもよい。例えば、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンの如き脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、及び、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等である。これらの中でも好ましく用いられるワックス類としては、具体的には、低分子量ポリプロピレン及びこの副生成物、低分子量ポリエステル及びエステル系ワックス、脂肪族の誘導体が挙げられる。これらのワックスから、種々の方法によりワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また、分別後に酸化やブロック共重合、グラフト変性を行ってもよい。

#### 【0200】

特に、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、上記したようなワックス成分を含み、しかも透過型電子顕微鏡（TEMと表すことがある）を用いてトナーの断層観察を行った場合に、これらのワックス成分が、バインダー樹脂中に実質的に球状及び／または紡錘形の島状に分散されている場合に優れた特性のトナーとなる。

#### 【0201】

##### <トナーの作成方法>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーを作製する具体的な方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができる。本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば、下記の工程によってトナーを得る、所謂粉碎法によって作製できる。即ち、具体的には、バインダー樹脂等の樹脂類、その他、必要に応じて添加される荷電制御剤、ワックスを、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により充分混合してから、加熱ロ

ール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて添加される金属化合物等の添加剤を分散または溶解せしめ、冷却固化後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行なって所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

#### 【0202】

また、バインダー樹脂と荷電制御剤等を溶剤（トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、エチレンジクロライドなどのハロゲン化物、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンおよびジメチルホルムアミドなどのアミドなど）を用い、溶液混合し、攪拌処理後、水中に投じて再沈澱せしめ、濾過、乾燥後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行なって所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることもできる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

#### 【0203】

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、下記のような所謂重合法によって作製することもできる。即ち、この場合には、バインダー樹脂の重合性単量体、荷電制御剤と、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて、架橋剤、重合開始剤、ワックス、その他のバインダー樹脂、その他の添加剤等の材料を混合分散し、界面活性剤等の存在下、水系分散媒体中で懸濁重合することにより重合性着色樹脂粒子を合成し、得られた粒子を固液分離した後、乾燥し、必要に応じて分級を行って本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。さらには、荷電制御剤を含まない着色微粒子を上記方法により調製し、次いで上記ポリヒドロキシアルカノエートを単独もしくはコロイダルシリカ等の外添剤と共にメカノケミカル的な方法等により粒子表面に固着添加することも出来る。

#### 【0204】

（シリカ外添剤）

本発明においては、上記のような方法によって作製されたトナーに、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を外添することが好ましい。この際に用いられるシリカ微粉末としては、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（特に $30\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。この場合のシリカ微粉末の量としては、トナー粒子100質量部に対して、シリカ微粉末を0.01～8質量部、好ましくは0.1～5質量部程度使用することが好ましい。この際に使用するシリカ微粉末としては、必要に応じて、疎水化及び帯電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されたものを使用することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用してもよい。

#### 【0205】

（無機粉体）

また、トナーの現像性及び耐久性を向上させるために、次に挙げるような無機粉体を添加することも好ましい。例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アバタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉体を使用することが好ましい。

#### 【0206】

（滑剤）

更に、下記に挙げるような滑剤粉末をトナーに添加してもよい。例えば、テフロン（登録商標）、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステルの如き脂肪酸誘導体；硫化モリブデン等が挙げられる。

#### 【0207】

##### ＜キャリアについて＞

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーは、単独で非磁性一成分現像剤として使用されたり、磁性キャリアとともに磁性二成分現像剤を構成したりする非磁性トナーや、単独で磁性一成分トナーとして使用される磁性トナー等の、従来公知の種々のトナーに適用することができる。ここで二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものをいずれも使用することができる。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径 $20\sim300\mu\text{m}$ の粒子を、キャリア粒子として使用できる。また、本発明において用いるキャリアは、上記したキャリア粒子の表面が、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質によって付着または被覆されているものであることが好ましい。

#### 【0208】

##### ＜磁性トナー＞

本発明の静電荷像現像用トナーは、磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとしてもよい。この場合には、磁性材料に、着色剤の役割を兼ねさせることもできる。この際に使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。本発明において用いることのできるこれらの磁性材料としては、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては、バインダー樹脂100質量部に対して $20\sim200$ 質量部、特に好ましくは、バインダー樹脂100質量部に対して $40\sim150$ 質量部とすることが好ましい。

#### 【0209】

更に、高画質化を達成するためには、より微小な潜像ドットを忠実に現像することを可能にする必要があり、そのためには、例えば、本発明の静電荷像現像用トナー粒子の重量平均径が $4\mu\text{m}\sim9\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整することが好ましい。即ち、重量平均径が $4\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子では、転写効率の低下が生じ、感光体上に転写残トナーが多く残り易く、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となり易く、好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $9\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じ易い。

#### 【0210】

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTAA-II型或いはコールターマルチサイザー（ベックマンコールター社製；商品名）等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機バイオス製）及びパーソナルコンピュータを接続して測定した。その際に使用する電解液として、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。電解液としては、例えば、市販のISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製；商品名）を使用することもできる。具体的な測定法としては、上記電解水溶液 $100\sim150\text{ml}$ 中に、分散剤として界面活性剤（好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸塩を使用する）を $0.1\sim5\text{ml}$ 加え、更に、測定試料を $2\sim20\text{mg}$ 加えて測定用試料とする。測定の際には、この測定試料が懸濁された電解液を超音波分散器で約 $1\sim3$ 分間分散処理を行なった後、前記コールターカウンターTAA-II型によりアパーチャーとして $100\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定し、体積分布と個数分布とを算出した。そ



れから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D<sub>4</sub>）、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径（D<sub>1</sub>）を求めた。

#### 【0211】

##### <帯電量>

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、単位質量あたりの帯電量（二成分法）が $-10 \sim -80 \mu\text{C/g}$ 、より好ましくは $-15 \sim -70 \mu\text{C/g}$ であることが、電圧を印加した転写部材を用いる転写方法において転写効率を向上させる上で好ましい。

#### 【0212】

本発明において使用した二成分法による帯電量（二成分トリボ）の測定法を以下に示す。測定には、図7に示した帯電量測定装置を使用した。先ず、一定環境下、キャリアとしてEFV 200/300（パウダーテック社製；商品名）を用い、該キャリア9.5gに対して、測定対象のトナー0.5gを加えた混合物を、50～100ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ、振幅を一定にした振とう機に設置して、振とう条件を、振幅100mm、振とう速度1分間100回往復に設定し、一定時間振とうする。次いで、図7に示した帯電量測定装置の底に500メッシュのスクリーン43のある金属製の測定容器42に、前記混合物1.0～1.2gを入れて、金属製のフタ44をする。この時の測定容器42全体の質量を秤かりW<sub>1</sub>（g）とする。次に、不図示の吸引機（測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体）で吸引口47から吸引し、風量調節弁46を調節して真空計45の圧力が2450Pa（250mmHg）になるようにする。この状態で一分間吸引を行なって、トナーを吸引除去する。この時の電位計49の電位をV（ボルト）とする。ここで48はコンデンサーであり容量をC（ $\mu\text{F}$ ）とする。また、吸引後の測定機全体の質量を秤かりW<sub>2</sub>（g）とする。トナーの摩擦帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）は、これらの測定値から、下式によって計算される。

$$\text{摩擦帯電量} (\mu\text{C/g}) = C \times V / (W_1 - W_2)$$

#### 【0213】

##### <バインダー樹脂の分子量測定方法と分子量分布>

また、本発明の静電荷像現像用トナーの構成材料に用いられるバインダー樹脂としては、特に、粉砕法で作製した場合に、GPCによる分子量分布において、低分子量領域におけるピークが3,000～15,000の範囲にあるようにすることが好ましい。即ち、低分子量領域におけるGPCピークを15,000以下とすると、転写効率の向上が充分なものが得られ易くなる。また、低分子量領域におけるGPCピークを3000以上とすると、表面処理時に融着を生じ難くなり好ましい。

#### 【0214】

本発明において、バインダー樹脂の分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定することができる。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをTHF（テトラヒドロフラン）溶剤でソックスレー抽出器を用いて20時間抽出を行って得られたサンプルを測定用に用い、カラム構成は、昭和電工社製A-801、802、803、804、805、806、807（商品名）を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定することができる。また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比率（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が、2～100の範囲内にあるバインダー樹脂を使用することが好ましい。

#### 【0215】

##### <トナーのガラス転移点>

に、本発明のトナーは、適宜な材料を用いることによって、定着性、保存性の観点から、そのガラス転移点T<sub>g</sub>が、40℃～75℃、更に好ましくは、52℃～70℃となるように調製されることが好ましい。この場合におけるガラス転移点T<sub>g</sub>の測定には、例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7（商品名）のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行えばよい。測定方法としては、ASTM D 3418-82に準じて行う。本発明においては、ガラス転移点T<sub>g</sub>を測定する場合に、測定試料を1回昇温して全履歴をとった後、急冷し、再度、温度速度10℃/min、温度0～200

℃の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いるとよい。

#### 【0216】

##### <画像形成方法ならびに装置>

上記で説明した構成を有する本発明の静電荷現像用トナーは、外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する加熱定着工程とを少なくとも有する画像形成方法ならびに外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行う手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、前記静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置、あるいは、転写工程が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写工程とからなる画像形成方法ならびに、転写手段が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写手段と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写手段を有する装置に適用することが特に好ましい。

#### 【0217】

なお、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの化学反応における、反応溶媒、反応温度、反応時間、精製方法等は、上記の方法に限定されるものではない。また、トナーの調製方法についても、上記の方法に限定されるものではない。

##### 【実施例】

#### 【0218】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明の方法は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

最初に、本発明に用いるポリヒドロキシアルカノエートの調製を行った。

#### 【0219】

##### (調製例A-1)

[3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.11g (0.5 mmol)、L-ラクチド 0.65g (4.5 mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.63g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、以下の条件でNMR分析を行った。

<測定機器> FT-NMR: Bruker DPX400

共鳴周波数:  $^1\text{H}=400\text{MHz}$

<測定条件> 測定核種:  $^1\text{H}$

使用溶媒: TMS/ $\text{CDCl}_3$

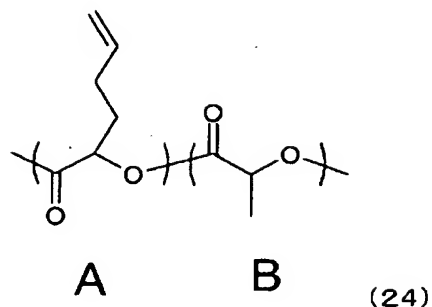
測定温度: 室温

#### 【0220】

その結果、モノマーユニットとして、下記化学式(24)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9mol%、Bユニット91mol%であることが確認された。

【0221】

【化35】



【0222】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220；商品名、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H；商品名、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18200$ 、重量平均分子量  $M_w = 24000$  であった。

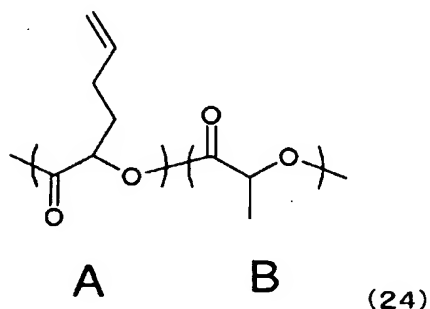
【0223】

（調製例A-2）

調製例A-1で合成した化学式（24）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0224】

【化36】



【0225】

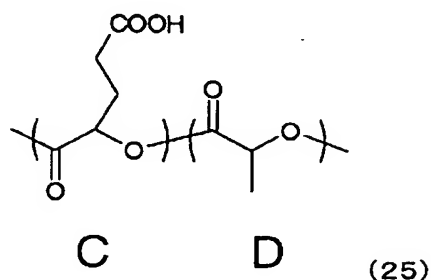
調製例A-1で得られた化学式（24）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：9mol%、B：91mol%）0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.47gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.38gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF 3mlに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥す

ることでポリマーを0.44 g 得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(25)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0226】

【化37】



【0227】

また、得られたポリヒドロキシアリカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 13200$ 、重量平均分子量  $M_w = 18200$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアリカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアリカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

目的物であるポリヒドロキシアリカノエート30 mgを100 ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1 ml、メタノール0.7 mlを加えて溶解した。これに2 ml/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5 mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去し、ポリマーを回収した。これをメタノール50 mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアリカノエートを31 mg 得た。

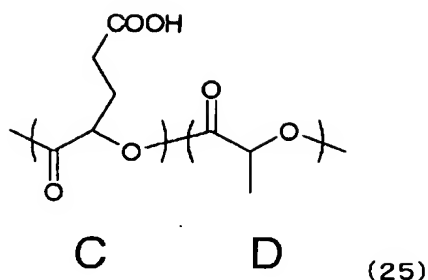
調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(25)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、8 mol %、Dのユニットが、92 mol %の共重合体であることが確認された。

【0228】

(調製例A-3)

調製例A-2で合成した化学式(25)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0229】



## 【0230】

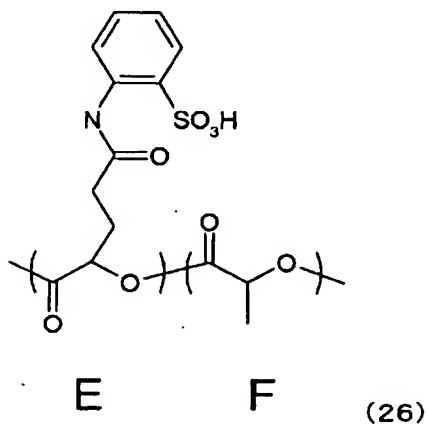
窒素雰囲気下、調製例A-2で得られた化学式(25)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%) 0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.36gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.09mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを0.32g得た。

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(26)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

## 【0231】

## 【化39】



## 【0232】

また、化学式(26)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認

された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法によりにより評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11300$ 、重量平均分子量 $M_w = 16000$ であった。

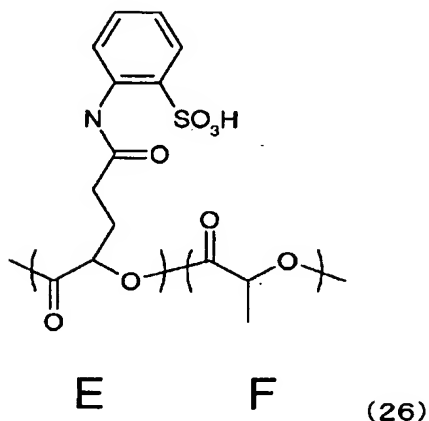
【0233】

(調製例A-4)

調製例A-3で合成した化学式(26)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0234】

【化40】



【0235】

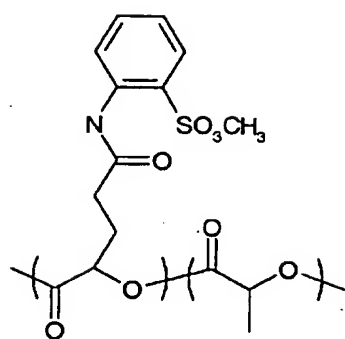
調製例A-3で得られた化学式(26)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 8mol%, F: 92mol%) 0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 1.35mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。

ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.30gを得た。

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(27)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0236】



G H (27)

## 【0237】

また、化学式(27)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

また、電位差滴定装置AT510(京都電子製;商品名)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法によりにより評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10900$ 、重量平均分子量 $M_w = 15600$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(27)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Aとした。

## 【0238】

## (調製例B-1)

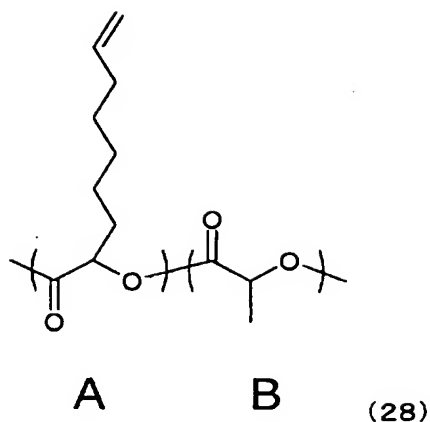
[3,6-ジ(6-ヘプテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(6-ヘプテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.15g(0.5mmol)、L-ラクチド 0.65g(4.5mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを0.64g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(28)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット7mol%、Bユニット93mol%であることが確認された。

## 【0239】

【化 4 2】



【0 2 4 0】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 15700$ 、重量平均分子量  $M_w = 21800$ であった。

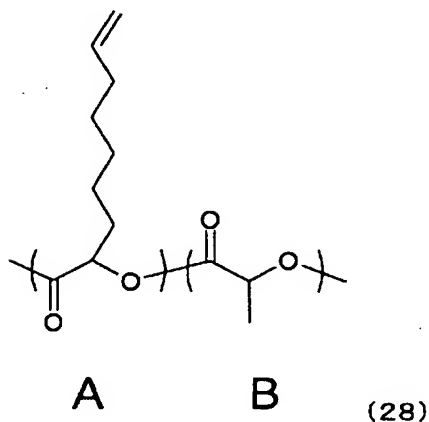
【0 2 4 1】

(調製例B-2)

調製例B-1で合成した化学式(28)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0 2 4 2】

【化 4 3】



【0 2 4 3】

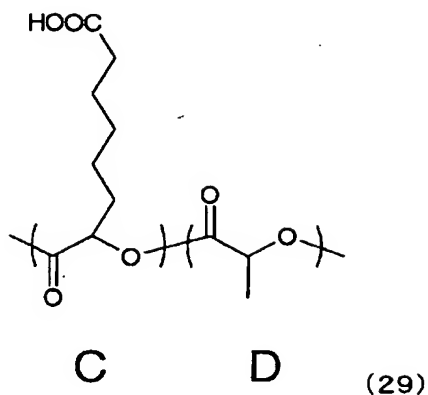
調製例B-1で得られた化学式(28)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:7mol%、B:93mol%)0.50gをナスフラスコに加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.35gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.28gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.42g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(29)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0 2 4 4】



【化 4 4】



【0245】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 11400$ 、重量平均分子量  $M_w = 1630.0$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート30mgを調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(29)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、7mol%、Dのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。

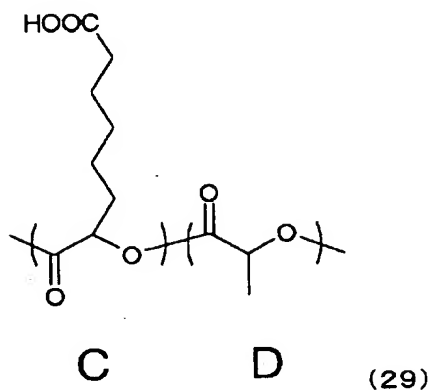
【0246】

(調製例B-3)

調製例B-2で合成した化学式(29)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0247】

【化 4 5】



【0248】

窒素雰囲気下、調製例B-2で得られた化学式(29)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 7mol%、D: 93mol%) 0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.31gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.92mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.33g得

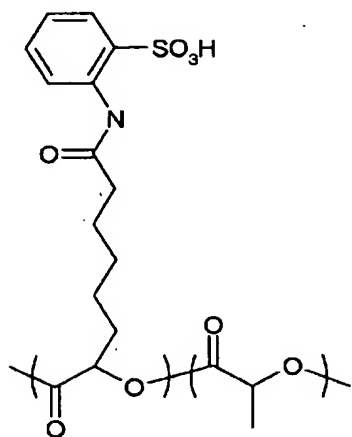
た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(30)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0249】

【化46】



E F (30)

【0250】

また、化学式(30)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、7 mol %、Fのユニットが、93 mol %の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 9900$ 、重量平均分子量 $M_w = 14400$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(30)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Bとした。

【0251】

(調製例C-1)

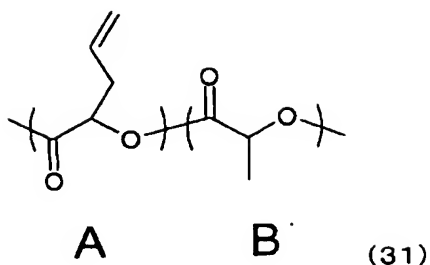
[3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサソ-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサソ-2,5-ジオン 0.98 g (5.0 mmol)、L-ラクチド 6.49 g (45.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 20 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 20 mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを6.55 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(31)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9 mol %、Bユニット91 mol %であることが確認された。

【0252】

【化 4 7】



【0 2 5 3】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17400$ 、重量平均分子量  $M_w = 23300$  であった。

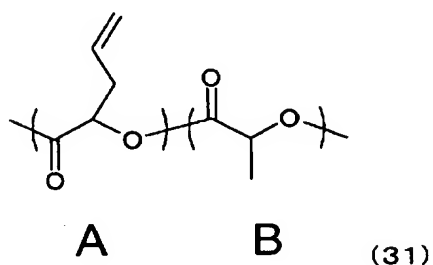
【0 2 5 4】

(調製例C-2)

調製例C-1で合成した化学式(31)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0 2 5 5】

【化 4 8】

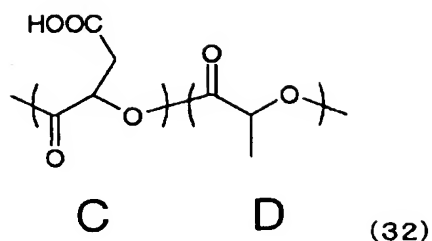


【0 2 5 6】

調製例C-1で得られた化学式(31)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A: 9mol%、B: 91mol%) 6.00gをナスフラスコに加え、アセトン360mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸60ml、18-クラウン-6-エーテル5.75gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム4.59gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを5.30g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(32)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0 2 5 7】

【化 4 9】



【0 2 5 8】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 13200$ 、重量平均分子量  $M_w = 18300$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート28mgを調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(32)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、8mol%、Dのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

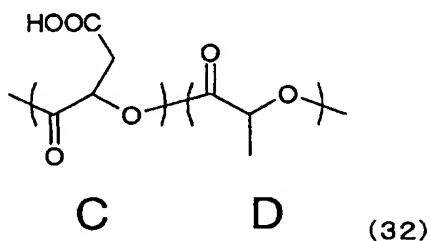
【0 2 5 9】

(調製例C-3)

調製例C-2で合成した化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートとp-トルイジン-2-スルホン酸との縮合反応

【0 2 6 0】

【化 5 0】



【0 2 6 1】

窒素雰囲気下、調製例C-2で得られた化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:8mol%、D:92mol%)0.40g、p-トルイジン-2-スルホン酸0.39gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.33g得た。

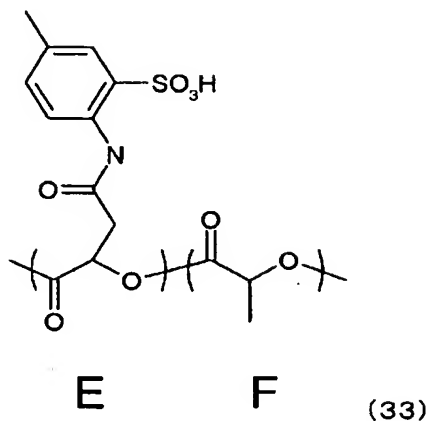
得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、p-トルイジン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化

学式(33)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0262】

【化51】



【0263】

また、化学式(33)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法によりにより評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11000$ 、重量平均分子量 $M_w = 15700$ であった。

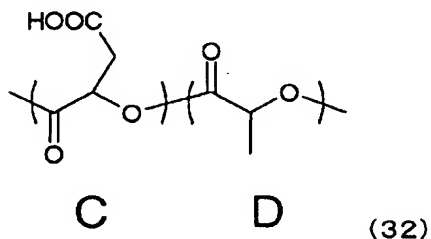
【0264】

(調製例C-4)

調製例C-2で合成した化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0265】

【化52】



【0266】

窒素雰囲気下、調製例C-2で得られた化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%) 0.40g、4-アミノベンゼンスルホン酸 0.37gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.31g得た。

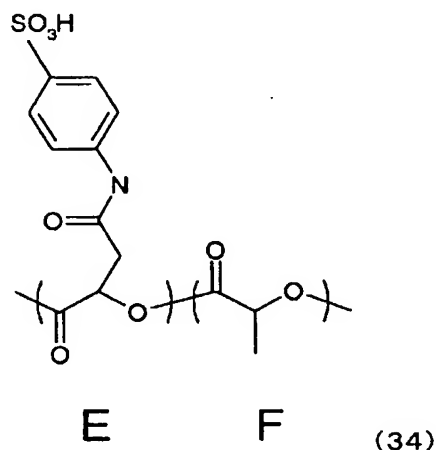
得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、1

658 cm<sup>-1</sup>にアミド基に由来するピークが見られた。

<sup>1</sup>H-NMRの結果より、4-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(34)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0267】

【化53】



【0268】

また、化学式(34)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10700$ 、重量平均分子量 $M_w = 15700$ であった。

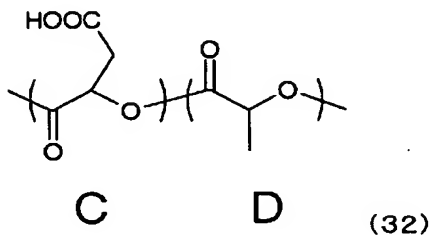
一連の調整法をスケールアップし、化学式(34)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物C-4とした。

【0269】

(調製例C-5)

調製例C-2で合成した化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

【化54】



【0270】

窒素雰囲気下、調製例C-2で得られた化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%) 0.40g、4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.53gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10m

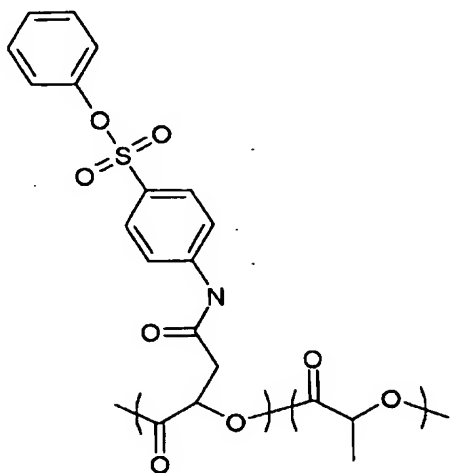
1を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.35g得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(35)に示されるユニットを含むポリヒドロキシャルカーノエートであることが確認された。

【0271】

【化55】



E F (35)

【0272】

また、化学式(35)で示されるポリヒドロキシャルカーノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11500$ 、重量平均分子量 $M_w = 17100$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(35)で示されるポリヒドロキシャルカーノエートを大量に得て、例示化合物C-5とした。

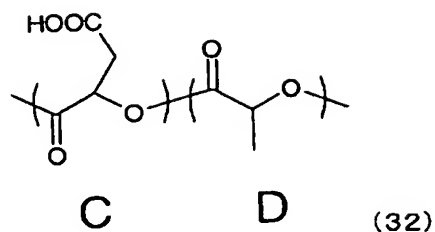
【0273】

(調製例C-6)

調製例C-2で合成した化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシャルカーノエートと2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸との縮合反応

【0274】

【化56】



【0275】

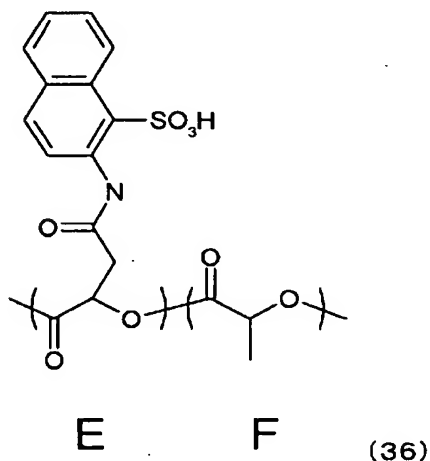
窒素雰囲気下、調製例C-2で得られた化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%) 0.40g、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 0.47gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.37g得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(36)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0276】

【化57】



【0277】

また、化学式(36)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11000$ 、重量平均分子量 $M_w = 16600$ であった。

【0278】

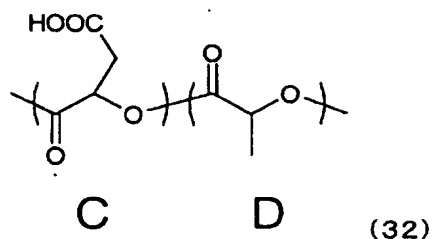
(調製例C-7)



調製例C-2で合成した化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

【0279】

【化58】



【0280】

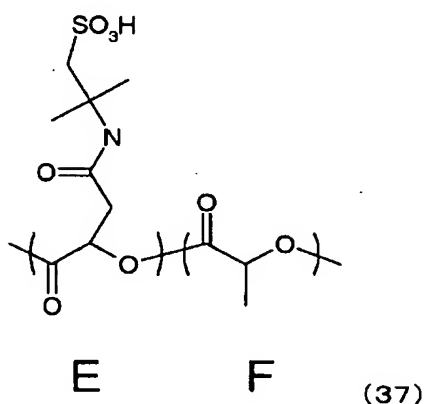
窒素雰囲気下、調製例C-2で得られた化学式(32)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:8mol%、D:92mol%)0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.32gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.33g得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(37)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0281】

【化59】



【0282】

また、化学式(37)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結

果、数平均分子量 $M_n = 10300$ 、重量平均分子量 $M_w = 14700$ であった。

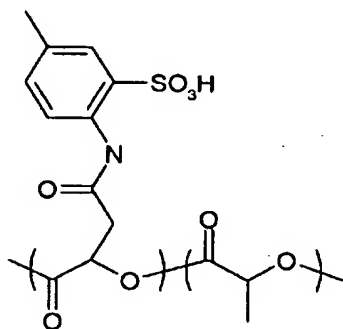
【0283】

(調製例C-8)

調製例C-3で合成した化学式(33)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0284】

【化60】



E F (33)

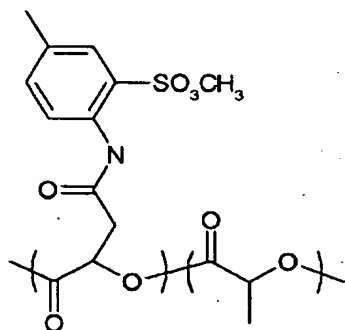
【0285】

調製例C-3で得られた化学式(33)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 8mol%, F: 92mol%) 0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 1.35mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、調整例A-4と同様の方法によりポリマー0.30gを得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-4と同様の方法により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(38)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0286】

【化61】



G H (38)

【0287】

また、化学式(38)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

また、電位差滴定装置AT510(京都電子製;商品名)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10500$ 、重量平均分子量 $M_w = 15500$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(38)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物C-8とした。

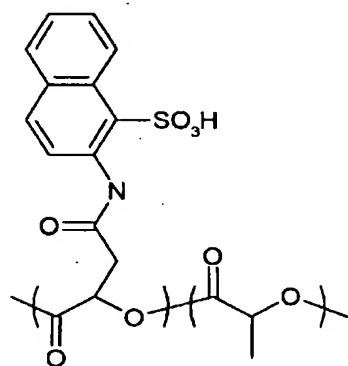
【0288】

(調製例C-9)

調製例C-6で合成した化学式(36)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0289】

【化62】



E

F

(36)

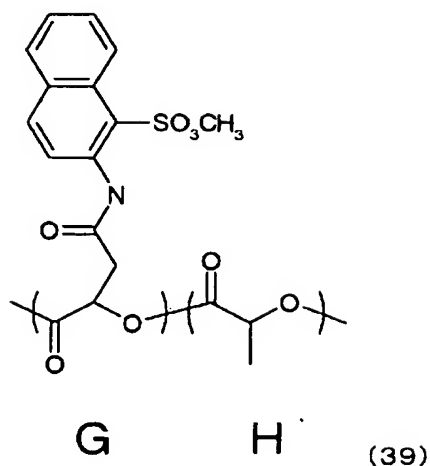
【0290】

調製例C-6で得られた化学式(36)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 8mol%、F: 92mol%) 0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Alrich社製) 1.30mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、調整例A-4と同様の方法によりポリマー0.30gを得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-4と同様の方法により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(39)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0291】

【化 6 3】



【0 2 9 2】

また、化学式 (39) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

また、電位差滴定装置AT510（京都電子製；商品名）を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10900$ 、重量平均分子量 $M_w = 17200$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式 (39) で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物C-9とした。

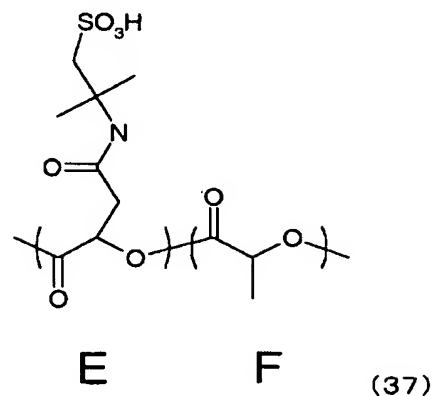
【0 2 9 3】

（調製例C-10）

調製例C-7で合成した化学式 (37) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0 2 9 4】

【化 6 4】



【0 2 9 5】

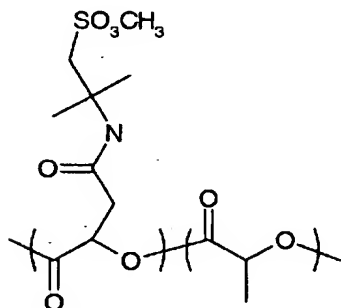
調製例C-7で得られた化学式 (37) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアル

ルカノエート共重合体 (E : 8 mol %、F : 92 mol %) 0.30 g をナスフラスコ  
 中に加え、クロロホルム 21.0 ml、メタノール 7.0 ml を加えて溶解し、0℃ま  
 で冷却した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 (A l  
 d r i c h 社製) 1.39 ml を加えて、4 時間攪拌した。反応終了後、調整例 A-4 と同  
 様の方法によりポリマー 0.31 g を得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例 A-4 と同様の方法により行った。<sup>1</sup>H-NM  
 R の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが 3~4 ppm に見られることから、  
 得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (40) に示されるユニット  
 を含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0296】

【化65】



G H (40)

【0297】

また、化学式 (40) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、  
 G のユニットが、8 mol %、H のユニットが、92 mol % の共重合体であることが確  
 認された。

また、電位差滴定装置 AT510 (京都電子製; 商品名) を用いた酸価滴定により、ス  
 ルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチル  
 になっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例 A-1 と同様の方法により評価した。その結  
 果、数平均分子量  $M_n = 9900$ 、重量平均分子量  $M_w = 14500$  であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式 (40) で示されるポリヒドロキシアルカ  
 ノエートを大量に得て、例示化合物 C-10 とした。

【0298】

(調製例 D-1)

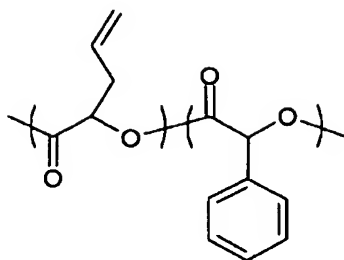
[3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びマンデリド (3,  
 6-ジフェニル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン) を用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.10 g (0.  
 5 mmol)、マンデリド 1.21 g (4.5 mmol)、0.01 M のオクチル酸ス  
 ズ (2-エチルヘキサン酸スズ) のトルエン溶液 2 ml、0.01 M の p-tert-  
 ベンジルアルコールのトルエン溶液 2 ml を重合アンブルに装入し、その後は調整例 A  
 -1 と同様の方法によりポリマーを 1.05 g 得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例 A-1 と同様の条件で NMR 分析を行  
 った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (41) に示されるユニットを含むポリ  
 ヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニ  
 ヲットの割合は、A ユニット 8 mol %、B ユニット 92 mol % であることが確認された。

【0299】

【化66】



A B (41)

【0300】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17000$ 、重量平均分子量  $M_w = 31500$  であった。

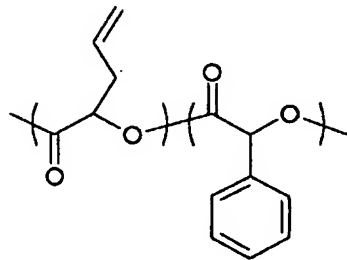
【0301】

(調製例D-2)

調製例D-1で合成した化学式(41)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0302】

【化67】



A B (41)

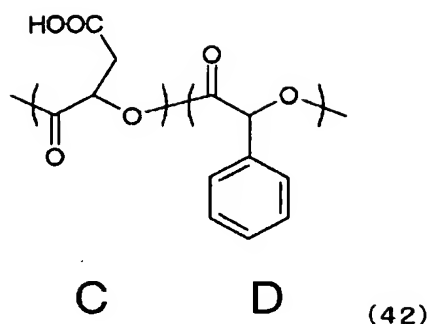
【0303】

調製例D-1で得られた化学式(41)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A: 8mol%、B: 92mol%) 0.50gをナスフラスコに加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.24gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.19gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.44g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(42)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0304】

【化68】



【0305】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法によりにより評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12500$ 、重量平均分子量  $M_w = 24300$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 29mg を調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(42)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、7mol%、Dのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。

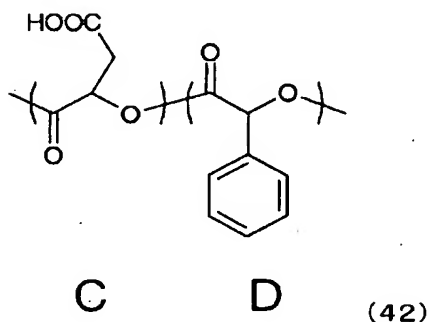
【0306】

(調製例D-3)

調製例D-2で合成した化学式(42)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0307】

【化69】



【0308】

窒素雰囲気下、調製例D-2で得られた化学式(42)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 7mol%、D: 93mol%) 0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.18g を 100ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.55ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.34g得た。

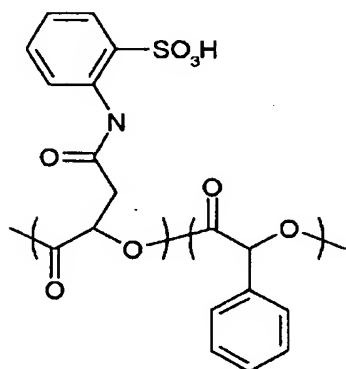
得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR

測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(43)に示されるユニットを含むポリヒドロキシルカーボネートであることが確認された。

【0309】

【化70】



E F (43)

【0310】

また、化学式(43)で示されるポリヒドロキシルカーボネートのユニットの割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11400$ 、重量平均分子量 $M_w = 23100$ であった。

【0311】

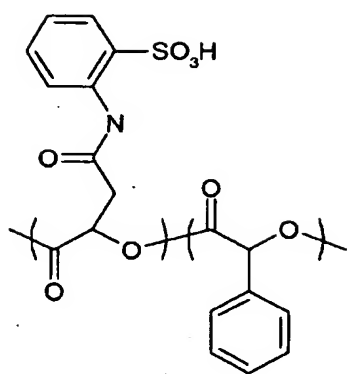
(調製例D-4)

調製例D-3で合成した化学式(43)で示されるユニットからなるポリヒドロキシルカーボネートのエステル化反応

【0312】



【化 7 1】



E F (43)

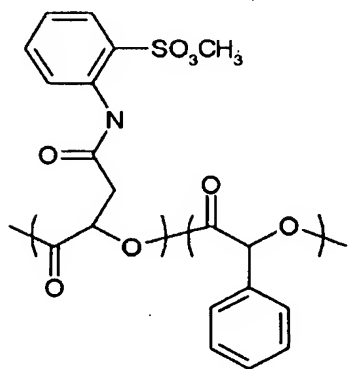
【0313】

調製例 D-3 で得られた化学式 (43) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (E: 7 mol%, F: 93 mol%) 0.30 g をナスフラスコに加え、クロロホルム 21.0 ml、メタノール 7.0 ml を加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 (Aldrich 社製) 0.73 ml を加えて、4 時間攪拌した。反応終了後、調整例 A-4 と同様の方法によりポリマー 0.30 g を得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例 A-4 と同様の方法により行った。<sup>1</sup>H-NMR の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが 3~4 ppm に見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (44) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0314】

【化 7 2】



G H (44)

【0315】

また、化学式 (44) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、G のユニットが、7 mol%、H のユニットが、93 mol% の共重合体であることが確認された。

また、電位差滴定装置AT510（京都電子製；商品名）を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11200$ 、重量平均分子量 $M_w = 23000$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(44)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Dとした。

【0316】

（調製例E-1）

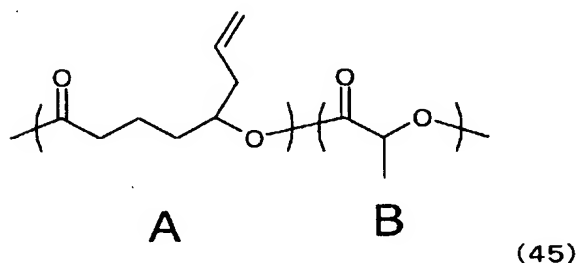
[テトラヒドロ-6-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オンとL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

テトラヒドロ-6-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 0.28g (2.0 mmol)、L-ラクチド 1.15g (8.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.06g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(45)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット11mol%、Bユニット89mol%であることが確認された。

【0317】

【化73】



【0318】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 142500$ 、重量平均分子量  $M_w = 233700$  であった。

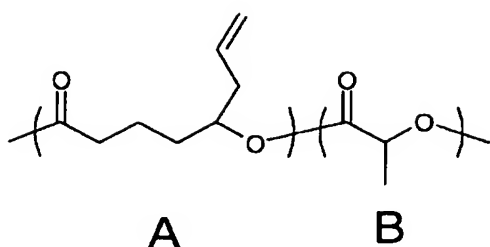
【0319】

（調製例E-2）

調製例E-1で合成した化学式(45)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0320】

【化 7 4】



(45)

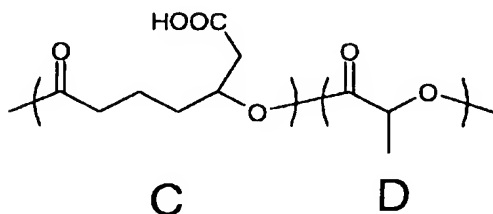
【0 3 2 1】

調製例 E-1 で得られた化学式 (45) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (A: 11 mol%, B: 89 mol%) 0.50 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.55 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 0.44 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、調整例 A-2 と同様の方法によりポリマーを 0.43 g 得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例 A-1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (46) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0 3 2 2】

【化 7 5】



(46)

【0 3 2 3】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例 A-1 と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 98500$ 、重量平均分子量  $M_w = 166400$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例 A-2 と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 29 mg を調製例 A-1 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (46) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、10 mol%、D のユニットが、90 mol% の共重合体であることが確認された。

一連の調整法をスケールアップし、化学式 (46) で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物 E とした。

【0 3 2 4】

(調製例 F-1)

[テトラヒドロ-6-(2-プロベニル)-2H-ピラン-2-オンとマンデリドを用いたポリエステル合成]

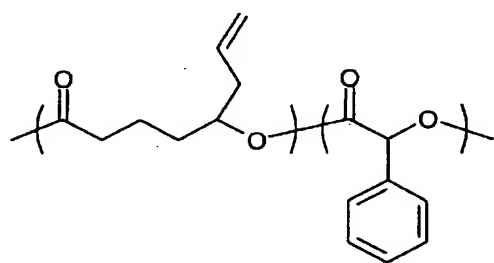
テトラヒドロ-6-(2-プロベニル)-2H-ピラン-2-オン 0.28 g (2.0 mmol)、マンデリド 2.15 g (8.0 mmol)、2M のジ-iso-プロピ

ル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.59g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(47)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット12mol%、Bユニット88mol%であることが確認された。

【0325】

【化76】



A

B

(47)

【0326】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12000$ 、重量平均分子量  $M_w = 24200$ であった。

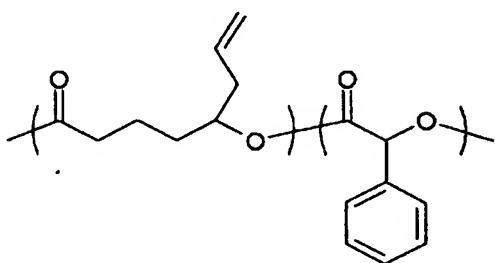
【0327】

(調製例F-2)

調製例F-1で合成した化学式(47)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0328】

【化77】



A

B

(47)

【0329】

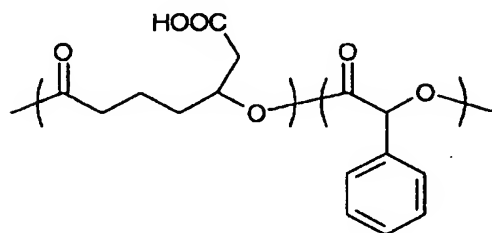
調製例F-1で得られた化学式(47)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:12mol%、B:88mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.35gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.28gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌し

た。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.44 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(48)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0330】

【化78】



C

D

(48)

【0331】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 8400$ 、重量平均分子量  $M_w = 16300$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート30mgを調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(48)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、11mol%、Dのユニットが、89mol%の共重合体であることが確認された。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(48)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Fとした。

【0332】

(調製例G-1)

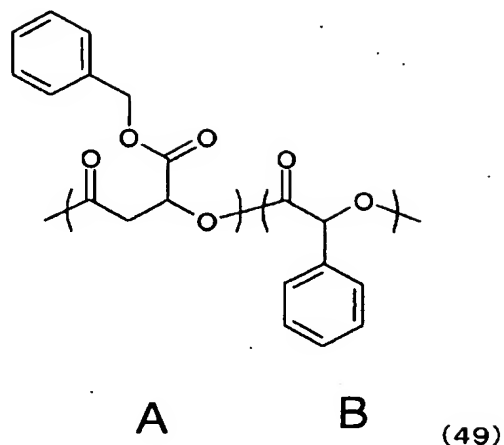
[ $\beta$ -マロラクトン ベンジルエステル及びL-マンデリドを用いたポリエステル合成]

$\beta$ -マロラクトン ベンジルエステル 0.82 g (4.0 mmol)、マンデリド 2.68 g (10.0 mmol)、2Mのジエチル亜鉛のトルエン溶液 28  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 11.2 mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.27 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(49)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0333】

【化 7 9】



【0 3 3 4】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6500$ 、重量平均分子量  $M_w = 11200$ であった。

【0 3 3 5】

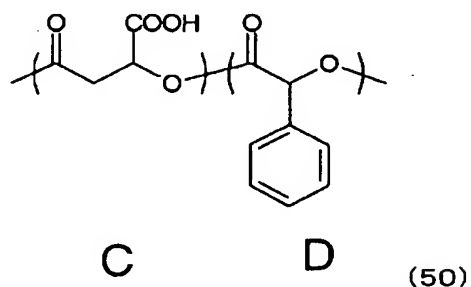
(調製例G-2)

調製例G-1で得られた化学式(49)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 gをジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒 100 mlに溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒0.22 gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.81 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(50)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット8 mol%、Dユニット92 mol%であることが確認された。

【0 3 3 6】

【化 8 0】



【0 3 3 7】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6400$ 、重量平均分子量  $M_w = 10900$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(50)で示されるポリヒドロキシアルカノエ

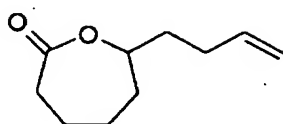
ートを大量に得て、例示化合物 G とした。

【0338】

(調製例 H-1)

【0339】

【化81】



(51)

【0340】

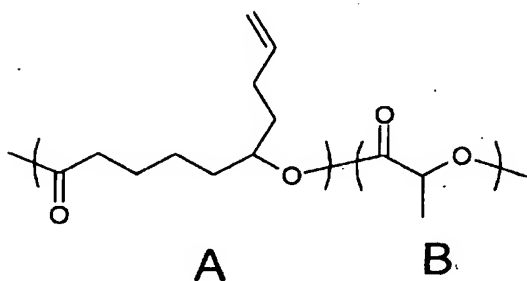
[化学式(51)で示される7-(3-ブテニル)-2-オキセパンオンとL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

7-(3-ブテニル)-2-オキセパンオン 0.34 g (2.0 mmol)、L-ラクチド 1.15 g (8.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8 mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.05 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(52)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0341】

【化82】



(52)

【0342】

また、得られたポリヒドロキシアлкаノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 43500$ 、重量平均分子量  $M_w = 67400$ であった。

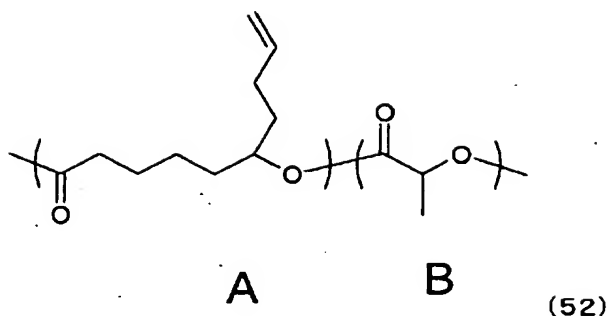
【0343】

(調製例 H-2)

調製例H-1で合成した化学式(52)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエートの酸化反応

【0344】

【化 8 3】



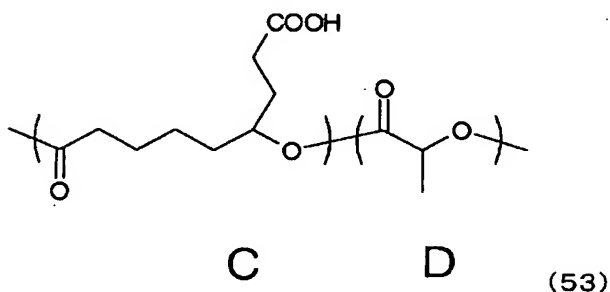
【0 3 4 5】

調製例H-1で得られた化学式(52)で示されるユニットからなるポリヒドロキシア  
ルカノエート共重合体(A: 8mol%、B: 92mol%) 0.50gをナスフラスコ  
中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18  
-クラウン-6-エーテル0.40gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリ  
ウム0.32gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。  
。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.44g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行  
った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(53)に示されるユニットを含むポリ  
ヒドロキシア  
ルカノエートであることが確認された。

【0 3 4 6】

【化 8 4】



【0 3 4 7】

また、得られたポリヒドロキシア  
ルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の  
方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 37500$ 、重量平均分子量  $M_w = 59600$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシア  
ルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2  
と同様の方法により得られたポリヒドロキシア  
ルカノエート28mgを調製例A-1と同  
様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(53)で示されるポリヒドロ  
キシア  
ルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、8mol%、Dのユニットが  
、92mol%の共重合体であることが確認された。

【0 3 4 8】

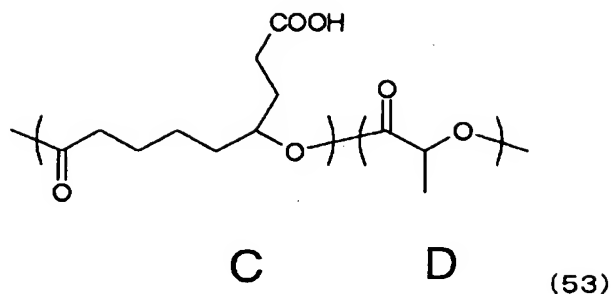
(調製例H-3)

調製例H-2で合成した化学式(53)で示されるユニットからなるポリヒドロキシア  
ルカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応



【0349】

【化85】



【0350】

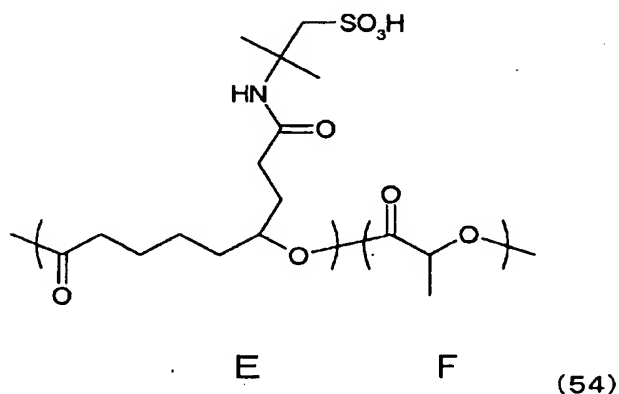
窒素雰囲気下、調製例H-2で得られた化学式(53)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:8mol%、D:92mol%)0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.30gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.03mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.32g得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(54)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0351】

【化86】



【0352】

また、化学式(54)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 37500$ 、重量平均分子量 $M_w = 59600$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(54)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Hとした。

【0353】

(調製例I-1)

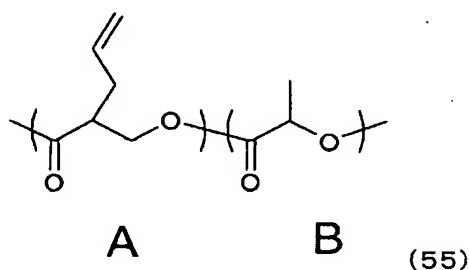
[3-(2-プロペニル)-2-オキセタノン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3-(2-プロペニル)-2-オキセタノン 0.22g (2.0mmol)、L-ラクチド 1.44g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンプルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.20g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(55)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9mol%、Bユニット91mol%であることが確認された。

【0354】

【化87】



【0355】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 28500$ 、重量平均分子量  $M_w = 38500$ であった。

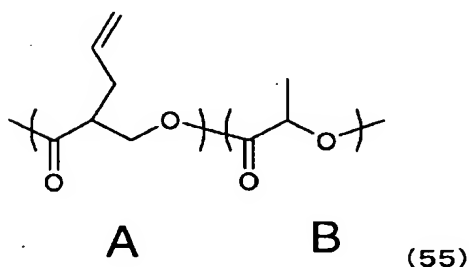
【0356】

(調製例I-2)

調製例I-1で合成した化学式(55)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0357】

【化88】



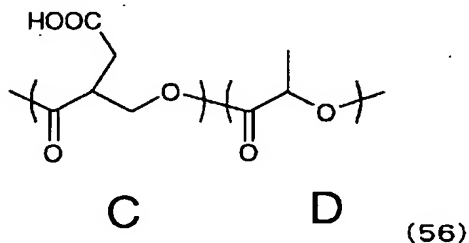
【0358】

調製例 1-1 で得られた化学式 (55) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (A: 9 mol%, B: 91 mol%) 0.50 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを水浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.47 g を加えて攪拌した。次に水浴下で過マンガン酸カリウム 0.38 g をゆっくり加えて、水浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、調整例 A-2 と同様の方法によりポリマーを 0.43 g 得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例 A-1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (56) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0359】

【化89】



【0360】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例 A-1 と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 22300$ 、重量平均分子量  $M_w = 30600$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例 A-2 と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 29 mg を調製例 A-1 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (56) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、9 mol%、D のユニットが、91 mol% の共重合体であることが確認された。

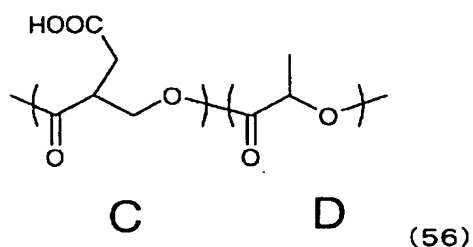
【0361】

(調製例 1-3)

調製例 1-2 で合成した化学式 (56) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと 2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0362】

【化90】



【0363】

窒素雰囲気下、調製例 1-2 で得られた化学式 (56) で示されるユニットからなるポ

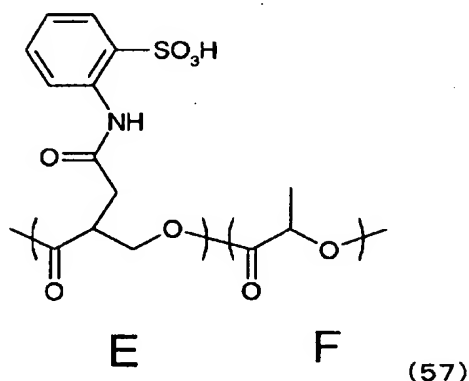
リヒドロキシアルカノエート共重合体 (C : 9 mol %、D : 91 mol %) 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.40 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.21 ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.34 g 得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(57)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0364】

【化91】



【0365】

また、化学式(57)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、9 mol %、Fのユニットが、91 mol %の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 19800$ 、重量平均分子量  $M_w = 28100$  であった。

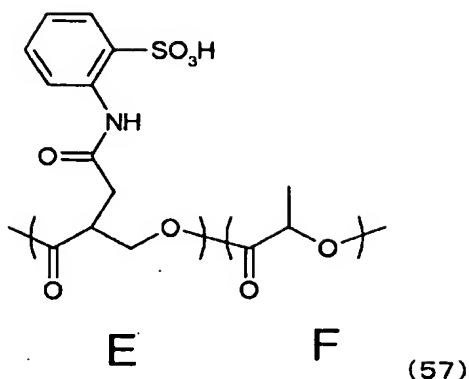
【0366】

(調製例I-4)

調製例I-3で合成した化学式(57)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0367】

【化 9 2】



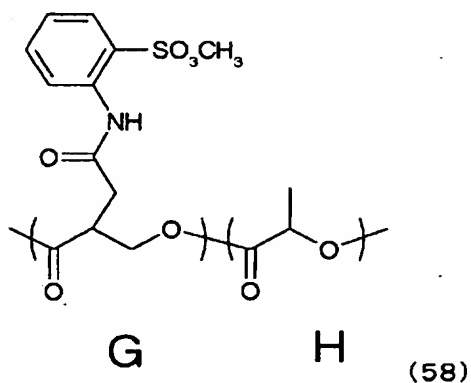
【0368】

調製例 I-3 で得られた化学式 (57) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (E: 9 mol%, F: 91 mol%) 0.30 g をナスフラスコに加え、クロロホルム 21.0 ml、メタノール 7.0 ml を加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 (Aldrich 社製) 1.48 ml を加えて、4 時間攪拌した。反応終了後、調整例 A-4 と同様の方法によりポリマー 0.30 g を得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例 A-4 と同様の方法により行った。<sup>1</sup>H-NMR の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが 3~4 ppm に見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (58) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0369】

【化 9 3】



【0370】

また、化学式 (58) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、G のユニットが、9 mol%、H のユニットが、91 mol% の共重合体であることが確認された。

また、電位差滴定装置 AT510 (京都電子製; 商品名) を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例 A-1 と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18600$ 、重量平均分子量  $M_w = 27000$  であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式 (58) で示されるポリヒドロキシアルカノエ

ートを大量に得て、例示化合物 I とした。

【0371】

(調製例 J-1)

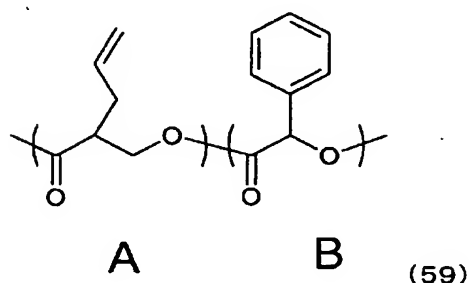
[3-(2-プロベニル)-2-オキセタノン及びマンデリド(3,6-ジフェニル-1,4-ジオキサソ-2,5-ジオン)を用いたポリエステル合成]

3-(2-プロベニル)-2-オキセタノン 0.22 g (2.0 mmol)、マンデリド 2.68 g (10.0 mmol)、0.01 M のオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8 ml、0.01 M の p-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 ml を重合アンプルに装入し、その後は調整例 A-1 と同様の方法によりポリマーを 1.88 g 得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例 A-1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(59)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、A ユニット 10 mol%、B ユニット 90 mol% であることが確認された。

【0372】

【化94】



【0373】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例 A-1 と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 23500$ 、重量平均分子量  $M_w = 35000$  であった。

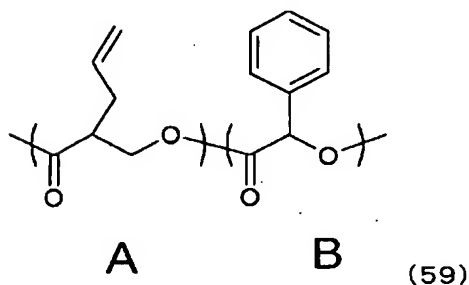
【0374】

(調製例 J-2)

調製例 J-1 で合成した化学式(59)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0375】

【化95】



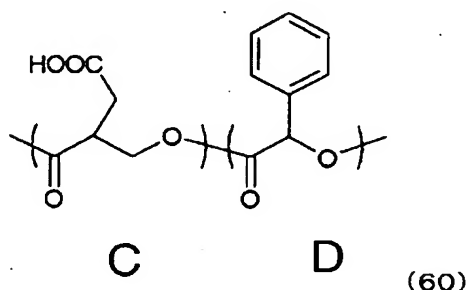
【0376】

調製例 J-1 で得られた化学式(59)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアル

ルカノエート共重合体 (A: 10 mol%, B: 90 mol%) 0.50 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.30 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 0.24 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、調整例 A-2 と同様の方法によりポリマーを 0.44 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、調製例 A-1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (60) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0377】

【化96】



【0378】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例 A-1 と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 20100$ 、重量平均分子量  $M_w = 30400$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例 A-2 と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 28 mg を調製例 A-1 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (60) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、10 mol%、D のユニットが、90 mol% の共重合体であることが確認された。

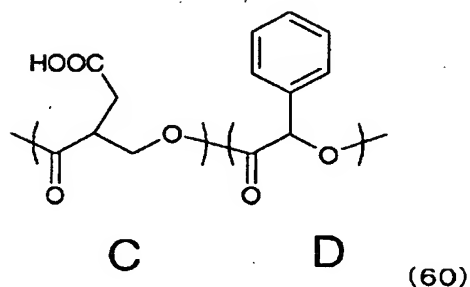
【0379】

(調製例 J-3)

調製例 J-2 で合成した化学式 (60) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと 2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

【0380】

【化97】



【0381】

窒素雰囲気下、調製例 J-2 で得られた化学式 (60) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C: 10 mol%, D: 90 mol%) 0.40

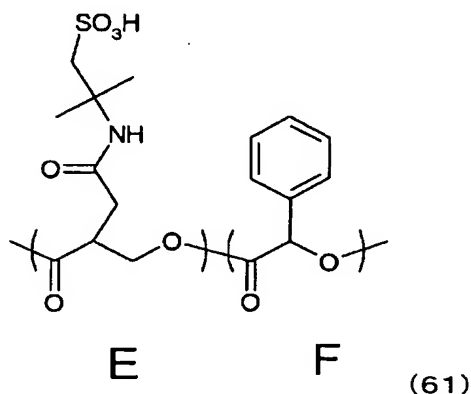
g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸0.23gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸ドリフェニル0.78mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.32g得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(61)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであることが確認された。

【0382】

【化98】



【0383】

また、化学式(61)で示されるポリヒドロキシアлкаノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、10mol%、Fのユニットが、90mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 17600$ 、重量平均分子量 $M_w = 27100$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(61)で示されるポリヒドロキシアлкаノエートを大量に得て、例示化合物Jとした。

【0384】

(調製例K-1)

[3-(2-プロベニル)-2-オキセタノン及び $\delta$ -バレロラク톤を用いたポリエステル合成]

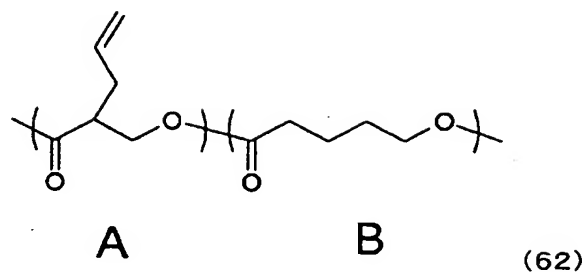
3-(2-プロベニル)-2-オキセタノン 0.22g (2.0mmol)、 $\delta$ -バレロラク톤 1.00g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ペンジアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを0.80g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(62)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット16mol%、Bユニット84mol%であることが確認された。

【0385】



【化 9 9】



【0386】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 19800$ 、重量平均分子量  $M_w = 28900$ であった。

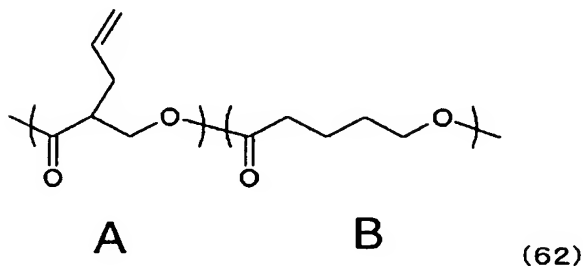
【0387】

(調製例K-2)

調製例K-1で合成した化学式(62)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0388】

【化100】

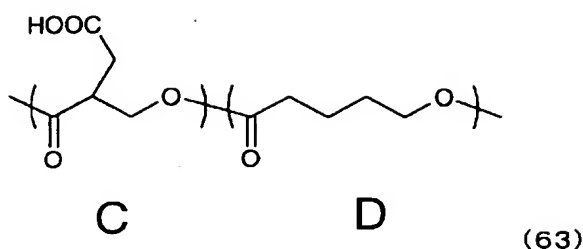


【0389】

調製例K-1で得られた化学式(62)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:16mol%、B:84mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.62gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.50gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.42g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(63)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0390】

【化101】



【0391】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 15700$ 、重量平均分子量  $M_w = 23700$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 27 mg を調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(63)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、15 mol %、Dのユニットが、85 mol %の共重合体であることが確認された。

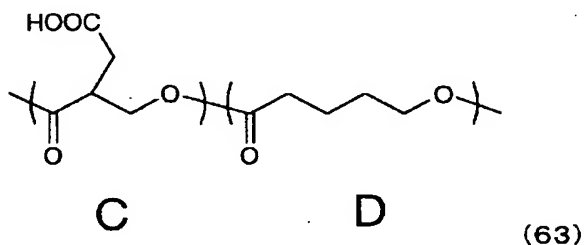
【0392】

(調製例K-3)

調製例K-2で合成した化学式(63)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

【0393】

【化102】



【0394】

窒素雰囲気下、調製例K-2で得られた化学式(63)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 15 mol %、D: 85 mol %) 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.71 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.50 ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを 0.37 g 得た。

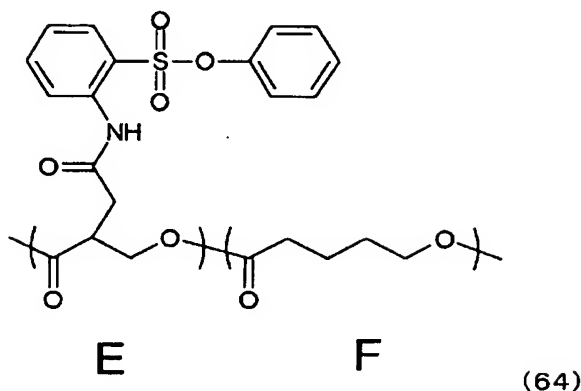
得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットと

して、下記化学式(64)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0395】

【化103】



【0396】

また、化学式(64)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、15mol%、Fのユニットが、85mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 14000$ 、重量平均分子量 $M_w = 22000$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(64)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Kとした。

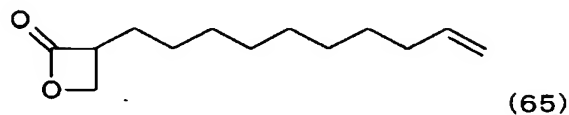
【0397】

(調製例L-1)

[化学式(65)で示される3-(9-デセニル)-2-オキセタノン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

【0398】

【化104】

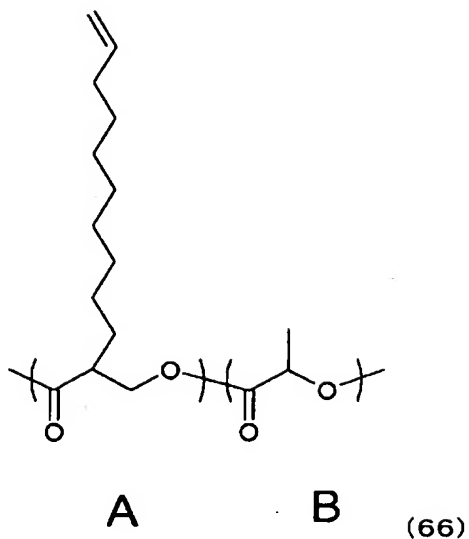


【0399】

化学式(65)で示される3-(9-デセニル)-2-オキセタノン 0.36g (2.0mmol)、L-ラクチド 1.44g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを0.75g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(66)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット4mol%、Bユニット96mol%であることが確認された。

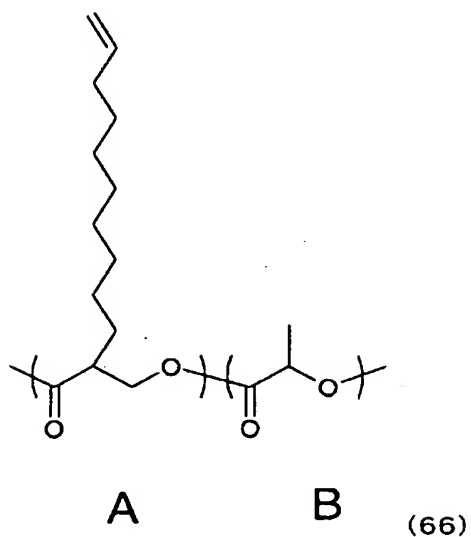
【0400】  
【化105】



【0401】  
(調製例L-2)

調製例L-1で合成した化学式(66)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0402】  
【化106】



【0403】

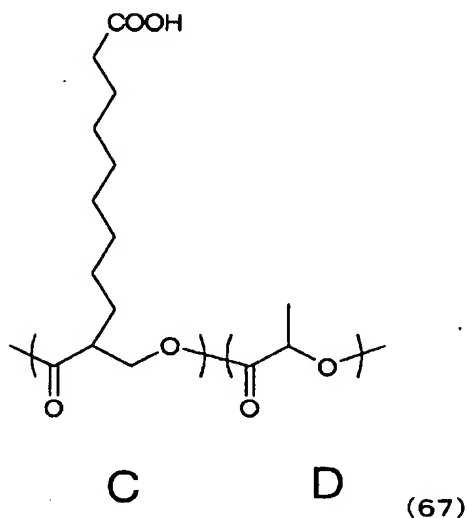
調製例L-1で得られた化学式(66)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:4mol%、B:96mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.21gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.17gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した

。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.44 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(67)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0404】

【化107】



【0405】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 13100$ 、重量平均分子量  $M_w = 19100$  であった。

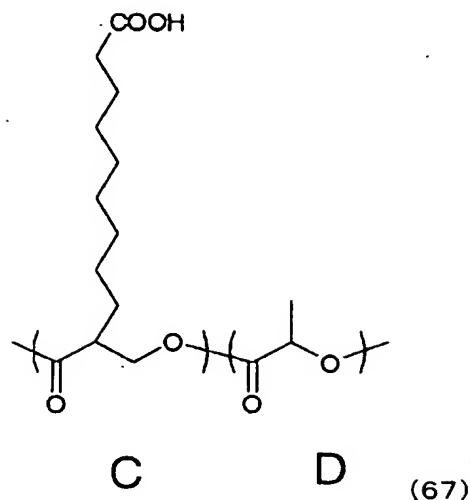
更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート29 mgを調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(67)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、4 mol %、Dのユニットが、96 mol %の共重合体であることが確認された。

【0406】

(調製例L-3)

調製例L-2で合成した化学式(67)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-メトキシアニリン-2-スルホン酸との縮合反応

【0407】



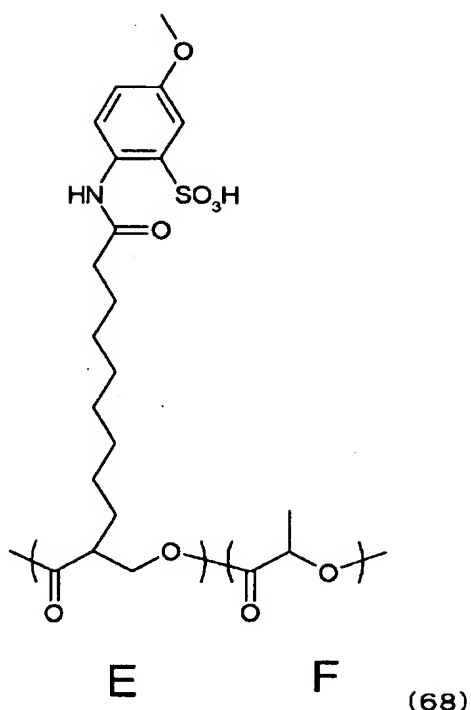
## 【0408】

窒素雰囲気下、調製例L-2で得られた化学式(67)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:4mol%、D:96mol%)0.40g、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸0.21gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.53mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.34g得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(68)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0409】



## 【0410】

また、化学式(68)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、4mol%、Fのユニットが、96mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11900$ 、重量平均分子量 $M_w = 18800$ であった。一連の調整法をスケールアップし、化学式(68)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Lとした。

## 【0411】

(調製例M-1)

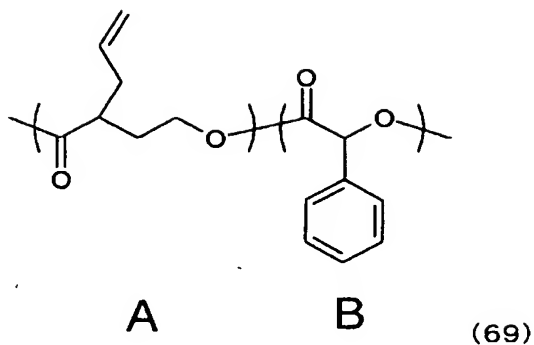
[3-(2-プロペニル)ジヒドロ-2(3H)-フランオン及びマンデリドを用いたポリエステル合成]

3-(2-プロペニル)ジヒドロ-2(3H)-フランオン 0.25g (2.0 mmol)、マンデリド 2.68g (10.0 mmol)、2Mのジエチル亜鉛のトルエン溶液 24  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 9.6mlを重合アンプルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.59g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(69)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット6mol%、Bユニット94mol%であることが確認された。

## 【0412】

【化110】



【0413】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 7500$ 、重量平均分子量  $M_w = 11000$ であった。

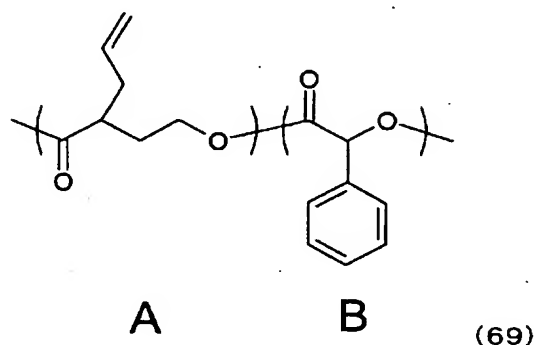
【0414】

(調製例M-2)

調製例M-1で合成した化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0415】

【化111】



【0416】

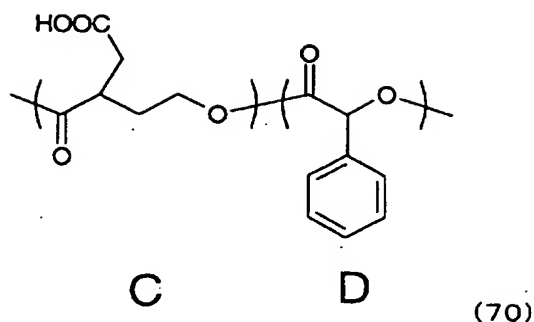
調製例M-1で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A: 6mol%、B: 94mol%) 0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.18gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.14gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.44g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(70)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0417】



【化 1 1 2】



【0 4 1 8】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 7300$ 、重量平均分子量  $M_w = 11100$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 28mg を調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(70)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、6mol%、Dのユニットが、94mol%の共重合体であることが確認された。

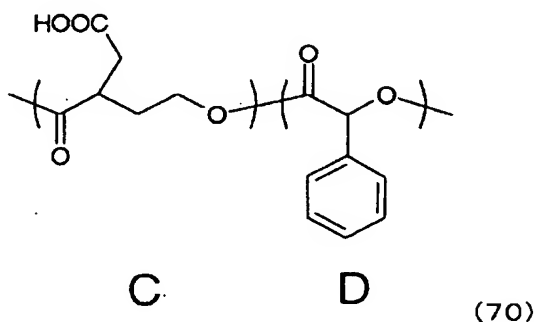
【0 4 1 9】

(調製例M-3)

調製例M-2で合成した化学式(70)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートとタウリンとの縮合反応

【0 4 2 0】

【化 1 1 3】



【0 4 2 1】

窒素雰囲気下、調製例M-2で得られた化学式(70)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 6mol%、D: 94mol%) 0.40g、タウリン 0.11g を 100ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.46ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.30g得た。

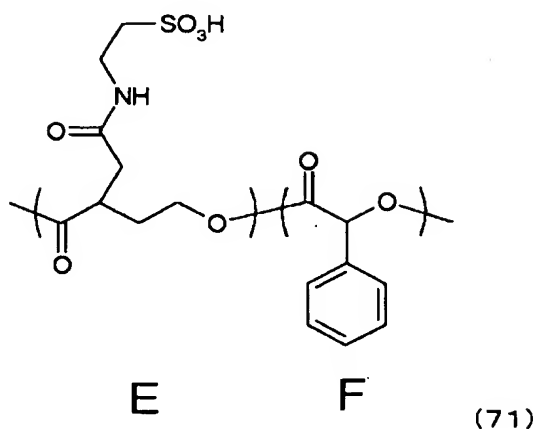
得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、タウリン構造のメチレンに由来するピークがシフトしているこ

とから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(71)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0422】

【化114】



【0423】

また、化学式(71)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、6mol%、Fのユニットが、94mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 6800$ 、重量平均分子量 $M_w = 10900$ であった。

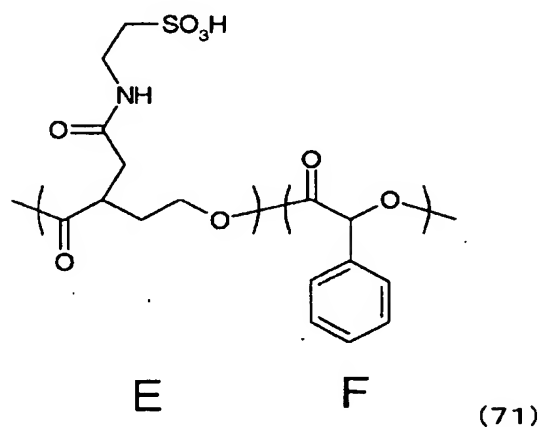
【0424】

(調製例M-4)

調製例M-3で合成した化学式(71)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0425】

【化115】



【0426】

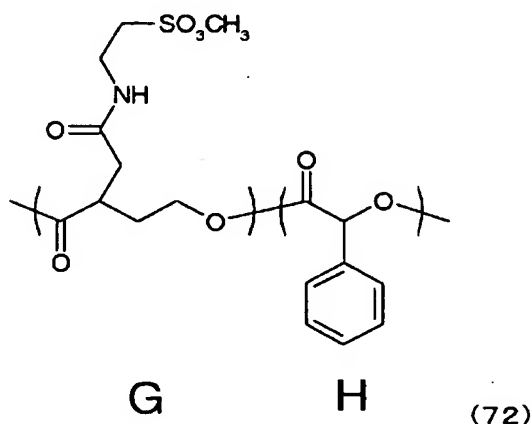
調製例M-3で得られた化学式(71)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 6mol%、F: 94mol%) 0.30gをナスフラスコに加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃ま

で冷却した。これに2 mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン—ヘキサン溶液（Aldrich社製）0.64 mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、調整例A-4と同様の方法によりポリマー0.29 gを得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-4と同様の方法により行った。<sup>1</sup>H-NMRの結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4 ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（72）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであることが確認された。

【0427】

【化116】



【0428】

また、化学式（72）で示されるポリヒドロキシアлкаノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、6 mol%、Hのユニットが、94 mol%の共重合体であることが確認された。

また、電位差滴定装置AT510（京都電子製；製品名）を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 6800$ 、重量平均分子量 $M_w = 10900$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式（72）で示されるポリヒドロキシアлкаノエートを大量に得て、例示化合物Mとした。

【0429】

（調製例N-1）

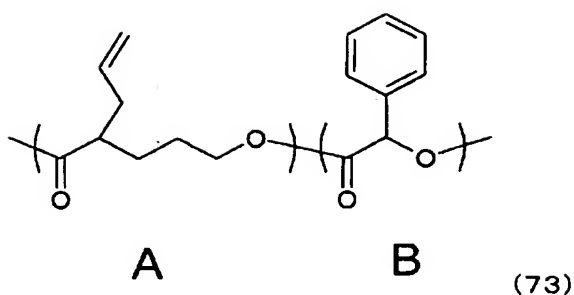
〔テトラヒドロ-3-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オンとマンデリドを用いたポリエステル合成〕

テトラヒドロ-3-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オン 0.28 g（2.0 mmol）、マンデリド 2.68 g（10.0 mmol）、0.01 Mのオクチル酸スズ（2-エチルヘキサン酸スズ）のトルエン溶液 4.8 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 mlを重合アンプルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを2.06 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（73）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット12 mol%、Bユニット88 mol%であることが確認された。

【0430】

【化 1 1 7】



【0 4 3 1】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 48000$ 、重量平均分子量  $M_w = 97200$ であった。

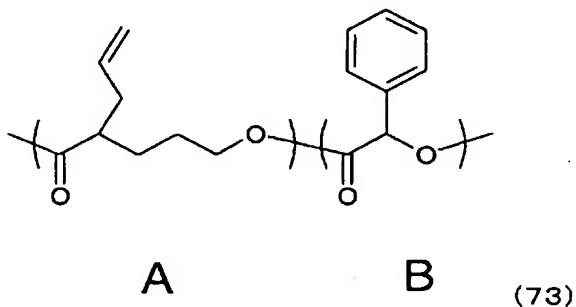
【0 4 3 2】

(調製例N-2)

調製例N-1で合成した化学式(73)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0 4 3 3】

【化 1 1 8】

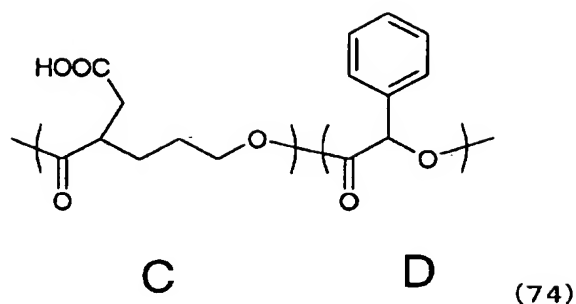


【0 4 3 4】

調製例N-1で得られた化学式(73)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:12mol%、B:88mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.35gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.28gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.44g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(74)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0 4 3 5】

【化 1 1 9】



【0 4 3 6】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 38600$ 、重量平均分子量  $M_w = 69100$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 28 mg を調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(74)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、11 mol %、Dのユニットが、89 mol %の共重合体であることが確認された。

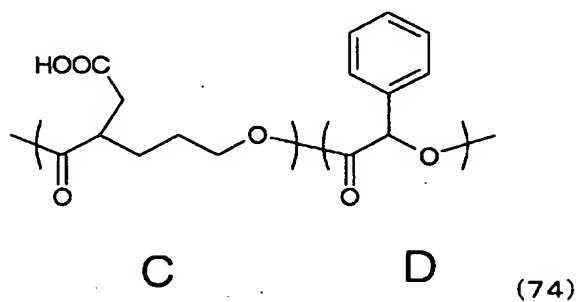
【0 4 3 7】

(調製例N-3)

調製例N-2で合成した化学式(74)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと3-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0 4 3 8】

【化 1 2 0】



【0 4 3 9】

窒素雰囲気下、調製例N-2で得られた化学式(74)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 11 mol %、D: 89 mol %) 0.40 g、3-アミノベンゼンスルホン酸 0.28 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.84 ml を加え、120 °C で 6 時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを 0.33 g 得た。

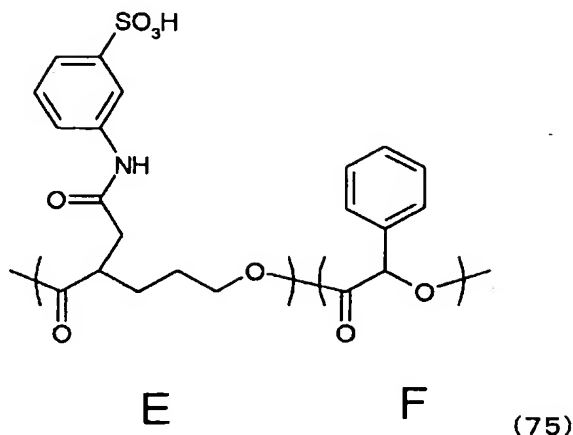
得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、3-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式

(75) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0440】

【化121】



【0441】

また、化学式(75)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、11mol%、Fのユニットが、89mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 32600$ 、重量平均分子量 $M_w = 59000$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(75)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Nとした。

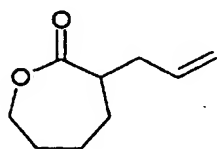
【0442】

(調製例O-1)

[化学式(76)で示される3-(2-プロベニル)-2-オキセパノンとL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

【0443】

【化122】



(76)

【0444】

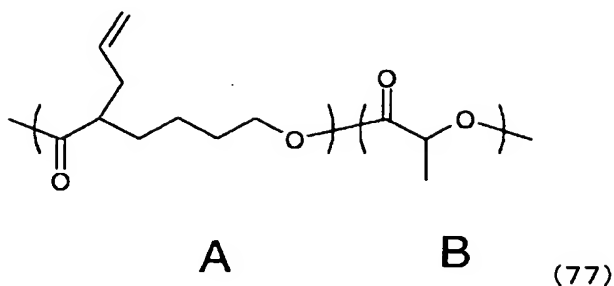
化学式(76)で示される3-(2-プロベニル)-2-オキセパノン 0.31g (2.0mmol)、L-ラクチド 1.44g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンプルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.32g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(77)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニット

の割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0445】

【化123】



【0446】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 132000$ 、重量平均分子量  $M_w = 220400$  であった。

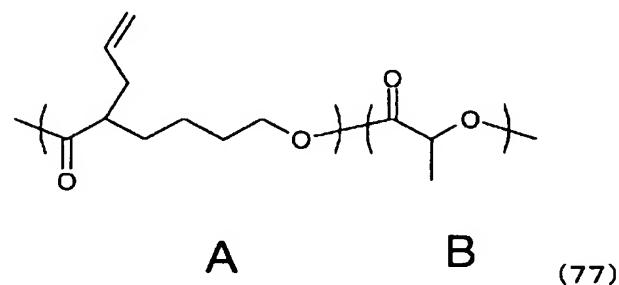
【0447】

(調製例O-2)

調製例O-1で合成した化学式(77)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0448】

【化124】



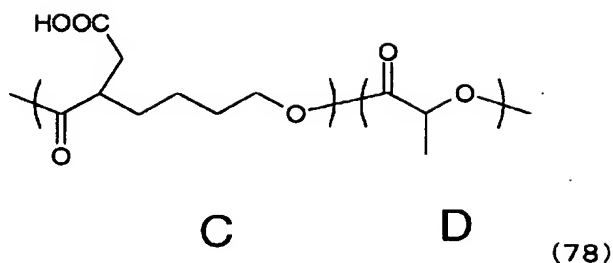
【0449】

調製例O-1で得られた化学式(77)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:9mol%、B:91mol%)0.50gをナスフラスコに加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.45gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.36gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.44g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(78)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0450】

【化 1 2 5】



【0 4 5 1】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 115400$ 、重量平均分子量  $M_w = 202000$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 28 mg を調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(78)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、9 mol %、Dのユニットが、91 mol %の共重合体であることが確認された。

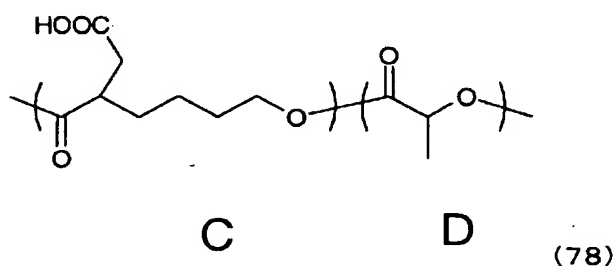
【0 4 5 2】

(調製例O-3)

調製例O-2で合成した化学式(78)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートとp-トルイジン-2-スルホン酸との縮合反応

【0 4 5 3】

【化 1 2 6】



【0 4 5 4】

窒素雰囲気下、調製例O-2で得られた化学式(78)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 9 mol %、D: 91 mol %) 0.40 g、p-トルイジン-2-スルホン酸 0.41 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.16 ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.36 g 得た。

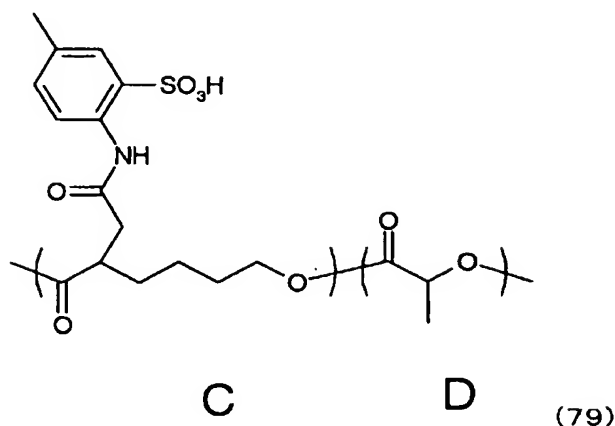
得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。



$^1\text{H-NMR}$ の結果より、p-トルイジン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(79)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0455】

【化127】



【0456】

また、化学式(79)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、9mol%、Fのユニットが、91mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 98500$ 、重量平均分子量 $M_w = 176300$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(79)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Oとした。

【0457】

(調製例P-1)

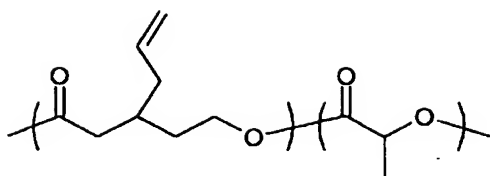
[テトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

テトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 0.28g (2.0mmol)、L-ラクチド 1.44g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンプルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.19g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(80)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット7mol%、Bユニット93mol%であることが確認された。

【0458】

【化 1 2 8】



A

B

(80)

【0 4 5 9】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 21500$ 、重量平均分子量  $M_w = 29900$ であった。

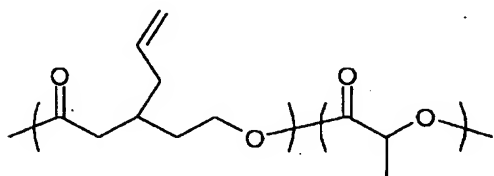
【0 4 6 0】

(調製例P-2)

調製例P-1で合成した化学式(80)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0 4 6 1】

【化 1 2 9】



A

B

(80)

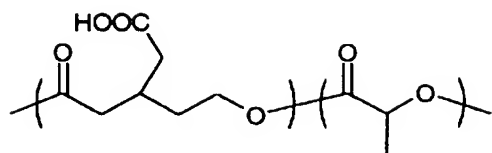
【0 4 6 2】

調製例P-1で得られた化学式(80)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:7mol%、B:93mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.36gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.28gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.43g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(81)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0 4 6 3】

【化130】



C

D

(81)

【0464】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17400$ 、重量平均分子量  $M_w = 23800$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート30mgを調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(81)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、7mol%、Dのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(81)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Pとした。

【0465】

(調製例Q-1)

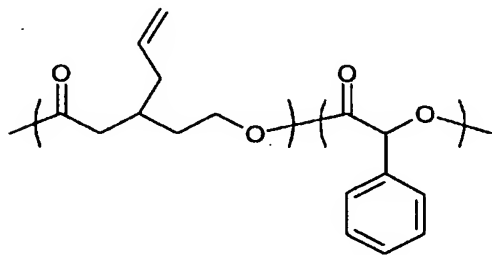
[テトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン及びマンデリド(3,6-ジフェニル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)を用いたポリエステル合成]

テトラヒドロ-4-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 0.28g (2.0mmol)、マンデリド 2.68g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンプルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.79g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(82)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0466】

【化131】



A

B

(82)

【0467】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18700$ 、重量平均分子量  $M_w = 28800$  であった。

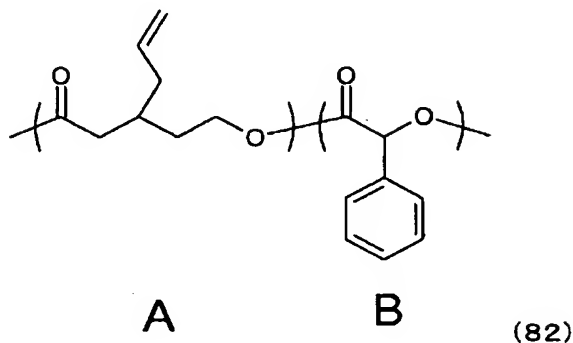
【0468】

(調製例Q-2)

調製例Q-1で合成した化学式(82)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0469】

【化132】



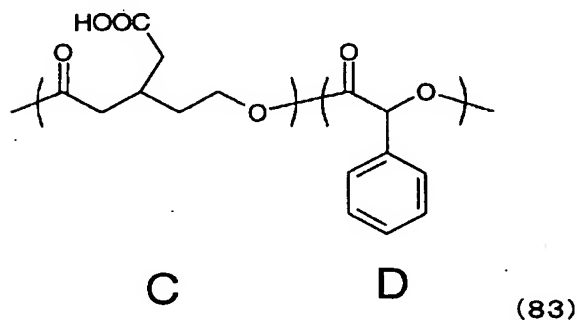
【0470】

調製例Q-1で得られた化学式(82)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:10mol%、B:90mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.29gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.23gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、調整例A-2と同様の方法によりポリマーを0.41g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(83)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0471】

【化133】



【0472】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 15500$ 、重量平均分子量  $M_w = 20300$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、調整例A-2と同様の方法により得られたポリヒドロキシアルカノエート 28 mg を調製例A-1と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(83)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、10 mol %、Dのユニットが、90 mol %の共重合体であることが確認された。

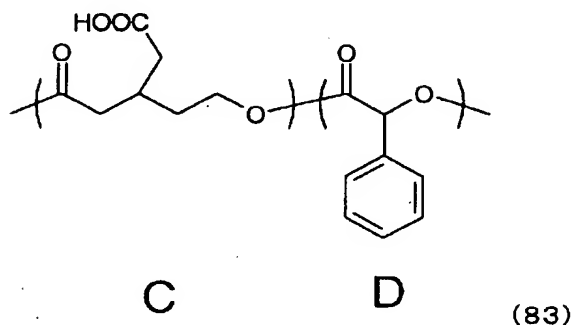
【0473】

(調製例Q-3)

調製例Q-2で合成した化学式(83)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと3-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0474】

【化134】



【0475】

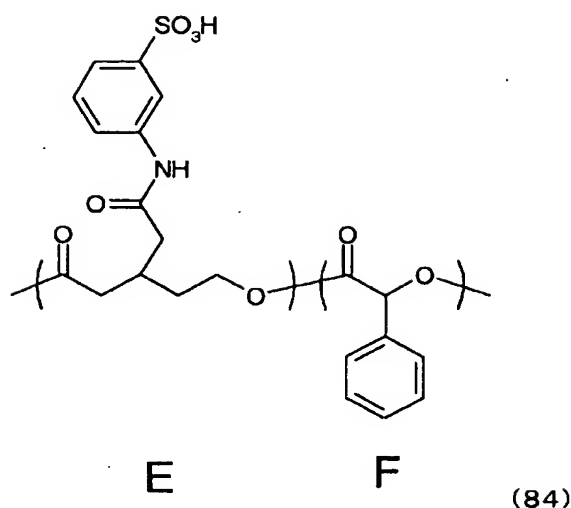
窒素雰囲気下、調製例Q-2で得られた化学式(83)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 10 mol %、D: 90 mol %) 0.40 g、3-アミノベンゼンスルホン酸 0.25 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.76 ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.33 g 得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、3-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(84)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0476】

【化 1 3 5】



【0 4 7 7】

また、化学式(84)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、10mol%、Fのユニットが、90mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 13100$ 、重量平均分子量 $M_w = 17700$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(84)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Qとした。

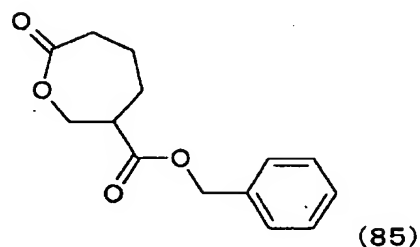
【0 4 7 8】

(調製例R-1)

[化学式(85)で示される7-オキソ-3-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル及び $\epsilon$ -カプロラク톤を用いたポリエステル合成]

【0 4 7 9】

【化 1 3 6】



【0 4 8 0】

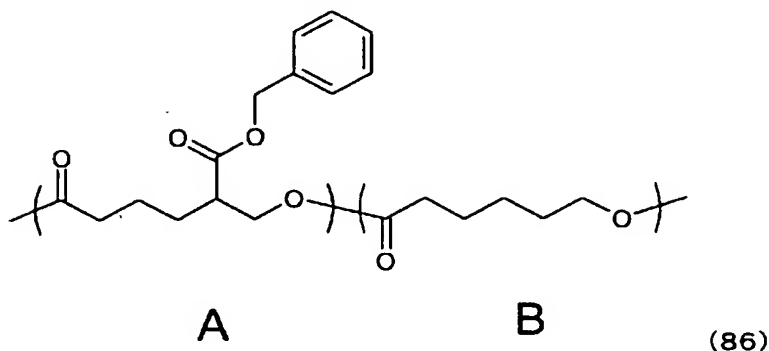
化学式(85)で示される7-オキソ-3-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル 0.50g (2.0mmol)、 $\epsilon$ -カプロラク톤 1.14g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを1.23g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行っ

た結果、モノマーユニットとして、下記化学式(86)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット14mol%、Bユニット86mol%であることが確認された。

【0481】

【化137】



【0482】

また、得られたポリヒドロキシアリカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12000$ 、重量平均分子量  $M_w = 16000$ であった。

【0483】

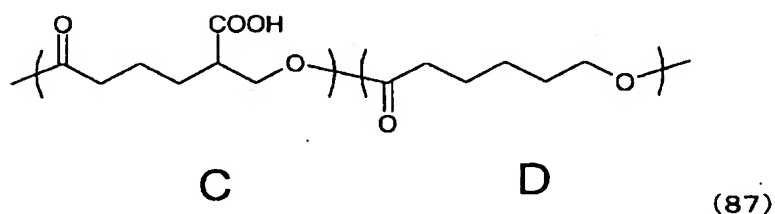
(調製例R-2)

調製例R-1で得られた化学式(86)で示されるポリヒドロキシアリカノエート共重合体 1.00gをジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒 100mlに溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒0.22gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25μmのメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.75g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(87)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット14mol%、Dユニット86mol%であることが確認された。

【0484】

【化138】



【0485】

また、得られたポリヒドロキシアリカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-

GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10600$ 、重量平均分子量  $M_w = 14700$  であった。

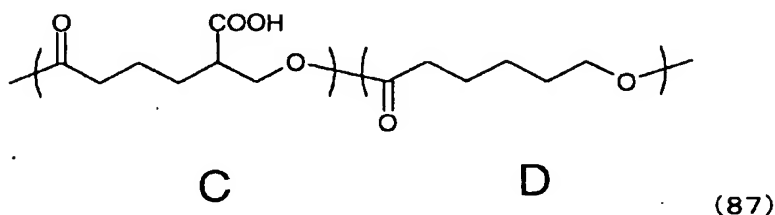
【0486】

（調製例 R-3）

調製例 R-2 で合成した化学式（87）で示されるユニットからなるポリヒドロキシャルカノエートと 2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0487】

【化139】



【0488】

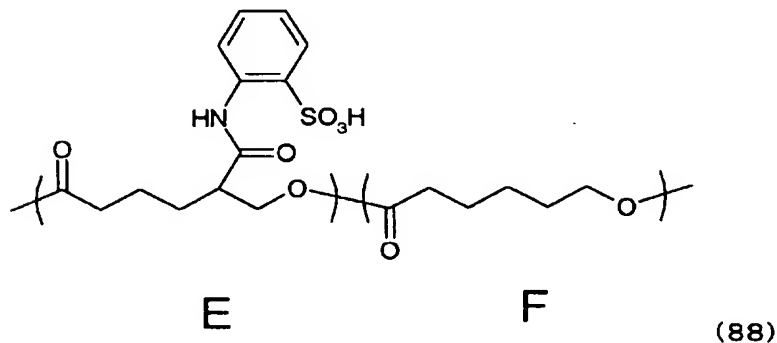
窒素雰囲気下、調製例 R-2 で得られた化学式（87）で示されるユニットからなるポリヒドロキシャルカノエート共重合体（C：14 mol%、D：86 mol%）0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.40 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.2 ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例 A-3 と同様の方法によりポリマーを 0.36 g 得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例 A-3 と同様の方法により分析を行った。IR 測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（88）に示されるユニットを含むポリヒドロキシャルカノエートであることが確認された。

【0489】

【化140】



【0490】

また、化学式（88）で示されるポリヒドロキシャルカノエートのユニットの割合は、



Eのユニットが、14mol%、Fのユニットが、86mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 9400$ 、重量平均分子量 $M_w = 13400$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(88)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Rとした。

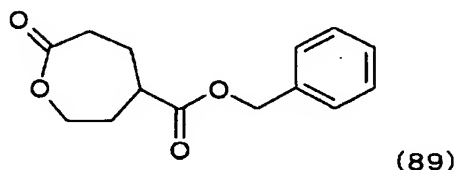
【0491】

(調製例S-1)

[化学式(89)で示される7-オキソ-4-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル及び $\epsilon$ -カプロラク톤を用いたポリエステル合成]

【0492】

【化141】

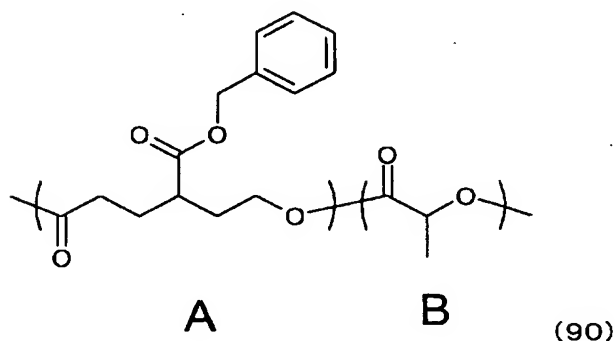


【0493】

化学式(89)で示される7-オキソ-4-オキセパンカルボン酸フェニルメチルエステル 2.48g (10.0mmol)、L-ラクチド 7.21g (50.0mmol)、0.1Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2.4ml、0.1Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2.4mlを重合アンブルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを7.08g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(90)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0494】

【化142】



【0495】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10300$ 、重量平均分子量  $M_w = 14800$ であった。

【0496】

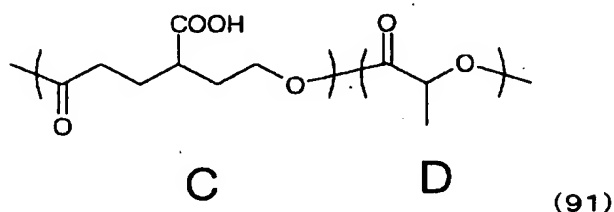
(調製例S-2)

調製例S-1で得られた化学式(90)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 5.00gをジオキサノエタノール(75:25)の混合溶媒 500mlに溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒1.10gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、調整例R-2と同様の方法によりポリマーを3.70g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(91)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット8mol%、Dユニット92mol%であることが確認された。

【0497】

【化143】



【0498】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 9500$ 、重量平均分子量  $M_w = 12900$ であった。

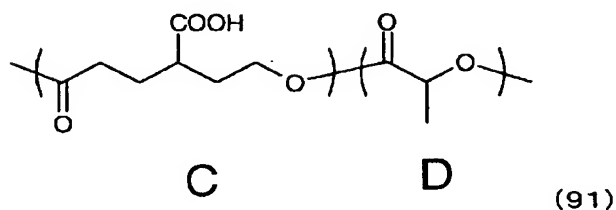
【0499】

(調製例S-3)

調製例S-2で合成した化学式(91)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと1-ナフチルアミン-8-スルホン酸との縮合反応

【0500】

【化144】



【0501】

窒素雰囲気下、調製例S-2で得られた化学式(91)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%) 0.40g、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸0.45gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.3

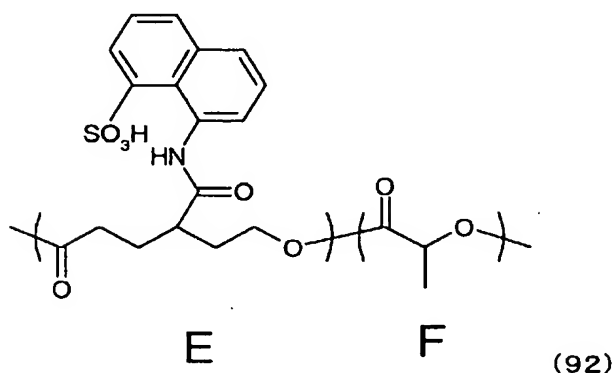
3 g 得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(92)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0502】

【化145】



【0503】

また、化学式(92)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 8200$ 、重量平均分子量 $M_w = 12400$ であった。

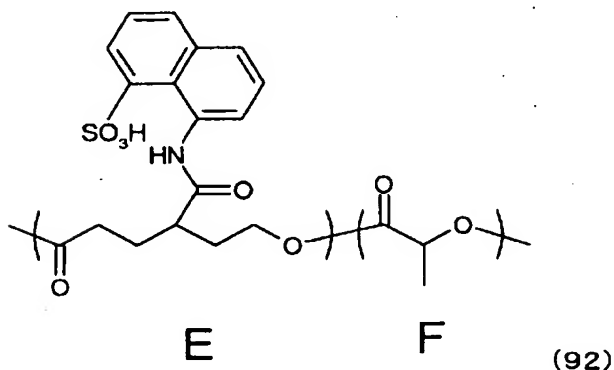
【0504】

(調製例S-4)

調製例S-3で合成した化学式(92)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0505】

【化146】



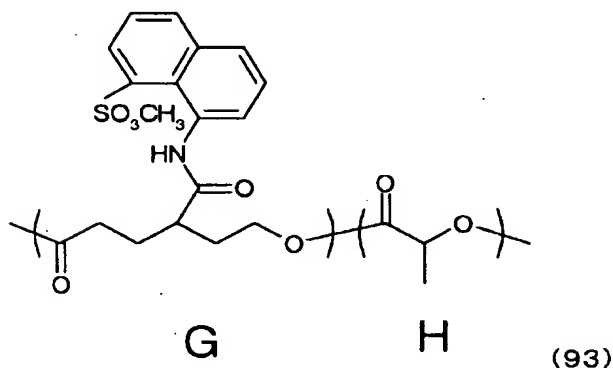
【0506】

調製例S-3で得られた化学式(92)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E:8mol%、F:92mol%)0.30gをナスフラスコに加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Alrich社製)1.34mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、調整例A-4と同様の方法によりポリマー0.30gを得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-4と同様の方法により行った。<sup>1</sup>H-NMRの結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(93)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0507】

【化147】



【0508】

また、化学式(93)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

また、電位差滴定装置AT510(京都電子製;製品名)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることが明らかになった。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 7500$ 、重量平均分子量 $M_w = 11400$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(93)で示されるポリヒドロキシアルカノエートを大量に得て、例示化合物Sとした。

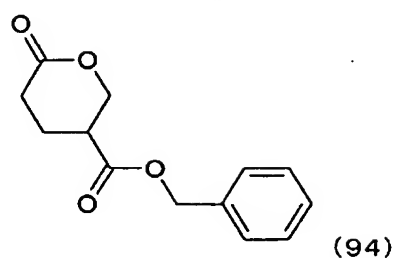
【0509】

(調製例T-1)

[化学式(94)で示されるテトラヒドロ-6-オキソ-2H-ピラン-3-カルボン酸フェニルメチルエステル及びマンデリドを用いたポリエステル合成]

【0510】

【化148】



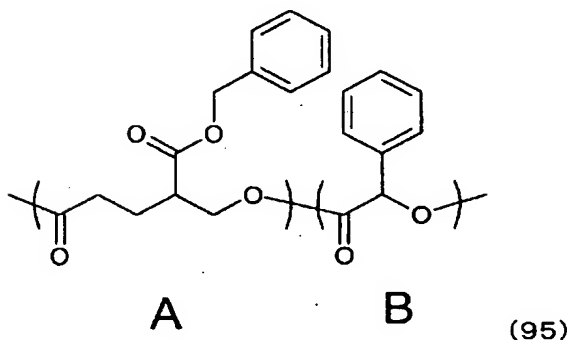
【0511】

化学式(94)で示されるテトラヒドロ-6-オキソ-2H-ピラン-3-カルボン酸フェニルメチルエステル 0.47 g (2.0 mmol)、マンデリド 2.68 g (10.0 mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.8 ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.8 mlを重合アンプルに装入し、その後は調整例A-1と同様の方法によりポリマーを2.06 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(95)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット7 mol%、Bユニット93 mol%であることが確認された。

【0512】

【化149】



【0513】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12000$ 、重量平均分子量  $M_w = 16000$ であった。

【0514】

(調製例T-2)

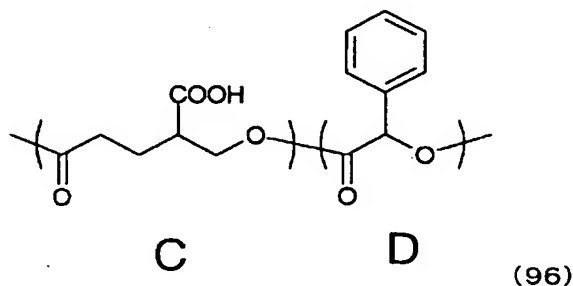
調製例T-1で得られた化学式(95)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 gをジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒 100 mlに溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒0.22 gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、調整例R-2と同様の方法によりポリマーを0.73 g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、調製例A-1と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(96)に示されるユニットを含むポリヒ

ドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット7mol%、Dユニット93mol%であることが確認された。

【0515】

【化150】



【0516】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 8700$ 、重量平均分子量  $M_w = 12900$  であった。

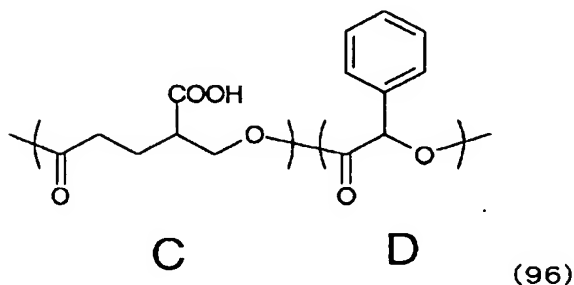
【0517】

（調製例T-3）

調製例T-2で合成した化学式（96）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-メトキシアニリン-2-スルホン酸との縮合反応

【0518】

【化151】



【0519】

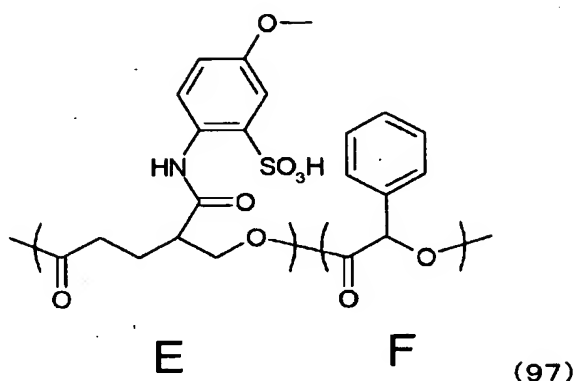
窒素雰囲気下、調製例T-2で得られた化学式（96）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（C：7mol%、D：93mol%）0.40g、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸0.21gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.54mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、調整例A-3と同様の方法によりポリマーを0.32g得た。

得られたポリマーの構造決定は、調整例A-3と同様の方法により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(97)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0520】

【化152】



【0521】

また、化学式(97)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。

得られたポリマーの平均分子量は、調整例A-1と同様の方法により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 6900$ 、重量平均分子量 $M_w = 10100$ であった。

一連の調整法をスケールアップし、化学式(97)で示されるポリヒドロキシアリカノエートを大量に得て、例示化合物Tとした。

【0522】

次に、本発明の方法から選択される方法で製造された荷電制御剤を用いて各種トナーを製造し、評価を行なった(実施例1~34)。

【0523】

(実施例1)

まず、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用の四つ口フラスコ中に、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液を添加し、回転数を10,000rpmに調整し、60℃に加温せしめた。ここに $\text{CaCl}_2$ 水溶液を徐々に添加していき、微小な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

一方、下記組成をボールミルを用いて3時間分散させた後、離型剤(エステルワックス)10質量部と、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10質量部を添加して重合性単量体組成物を調製した。

・スチレン単量体	82質量部
・エチルヘキシルアクリレート単量体	18質量部
・ジビニルベンゼン単量体	0.1質量部
・シアン着色剤(C. I. ピグメントブルー15)	6質量部
・酸化ポリエチレン樹脂(分子量3200、酸価8)	5質量部
・例示化合物A	2質量部

次に、上記で得られた重合性単量体組成物を、先に調製した水系分散媒体中に投入し、回転数10,000rpmを維持しつつ造粒した。その後、バドル攪拌翼で攪拌しつつ、

65℃で3時間反応させた後、80℃で6時間重合させて重合反応を終了した。反応終了後、懸濁液を冷却し、酸を加えて難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解した後、濾過、水洗、乾燥して青色重合粒子(1)を得た。得られた青色重合粒子(1)のコールターカウンターマルチサイザー(コールター社製)を用いて測定した粒度は、重量平均粒径6.5 $\mu\text{m}$ で、微粉量(個数分布における3.17 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合)は5.0個数%であった。

上記で調製した青色重合粒子(1)100質量部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET:270 $\text{m}^2/\text{g}$ )1.3質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して外添し、本実施例の青色トナー(1)とした。更に、この青色トナー(1)7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径:45 $\mu\text{m}$ )93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系青色現像剤(1)を調製した。

#### 【0524】

(実施例2~4)

例示化合物Aをそれぞれ例示化合物B、C-8、C-4とした以外は実施例1と同様の方法により、実施例2~4の青色トナー(2)~(4)を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例1と同様にして、実施例2~4の2成分系青色現像剤(2)~(4)を得た。

#### 【0525】

(比較例1)

例示化合物を使用しない点以外は実施例1と同様の方法により、比較例1の青色トナー(5)を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例1と同様にして、比較例1の2成分系青色現像剤(5)を得た。

#### 【0526】

<評価>

上記実施例1~4で得られた2成分系青色現像剤(1)~(4)および比較例1で得られた2成分系青色現像剤(5)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表1にまとめて示した。

#### 【0527】

[帯電性]

- ◎:非常に良好(-20 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以下)
- :良好(-19.9~-10.0 $\mu\text{C}/\text{g}$ )
- △:実用可(-9.9~-5.0 $\mu\text{C}/\text{g}$ )
- ×:実用不可(-4.9 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上)

#### 【0528】

(実施例5~8)

例示化合物C-5、C-9、C-10、Eをそれぞれ2.0質量部を用い、シアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する以外は、実施例1と同様の方法により、実施例5~8のイエロー(黄色)トナー(1)~(4)を得た。これらのトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例1と同様にして、2成分系イエロー(黄色)現像剤(1)~(4)を得た。

#### 【0529】

(比較例2)

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する点以外は実施例1と同様の方法により、比較例2のイエロー(黄色)トナー(5)を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示



した。また、これを用いて実施例 1 と同様にして、比較例 2 の 2 成分系イエロー（黄色）現像剤（5）を得た。

#### 【0530】

##### <評価>

上記実施例 5～8 で得られた 2 成分系イエロー（黄色）現像剤（1）～（4）と、比較例 2 で得られた 2 成分系イエロー（黄色）現像剤（5）について、常温常湿（25℃、60%RH）、及び高温高湿（30℃、80%RH）のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表1にまとめて示した。

#### 【0531】

##### [帯電性]

- ◎：非常に良好（ $-20\mu\text{C}/\text{g}$  以下）
- ：良好（ $-19.9\sim-10.0\mu\text{C}/\text{g}$ ）
- △：実用可（ $-9.9\sim-5.0\mu\text{C}/\text{g}$ ）
- ×：実用不可（ $-4.9\mu\text{C}/\text{g}$  以上）

#### 【0532】

##### （実施例 9～12）

例示化合物 G、H、I、J をそれぞれ 2.0 質量部使用し、シアン着色剤の代わりにカーボンブラック（DBP 吸油量  $110\text{mL}/100\text{g}$ ）を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法により、実施例 9～12 の黒色トナー（1）～（4）を得た。これらのトナーの特性を実施例 1 と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例 1 と同様にして、2 成分系黒色現像剤（1）～（4）を得た。

#### 【0533】

##### （比較例 3）

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにカーボンブラック（DBP 吸油量  $110\text{mL}/100\text{g}$ ）を使用する点以外は実施例 1 と同様の方法により、比較例 3 の黒色トナー（5）を得た。このトナーの特性を実施例 1 と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例 1 と同様にして、比較例 3 の 2 成分系黒色現像剤（5）を得た。

#### 【0534】

##### <評価>

上記実施例 9～12 で得られた 2 成分系黒色現像剤（1）～（4）と、比較例 3 で得られた 2 成分系黒色現像剤（5）について、常温常湿（25℃、60%RH）、及び高温高湿（30℃、80%RH）のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表1にまとめて示した。

#### 【0535】

##### [帯電性]

- ◎：非常に良好（ $-20\mu\text{C}/\text{g}$  以下）
- ：良好（ $-19.9\sim-10.0\mu\text{C}/\text{g}$ ）
- △：実用可（ $-9.9\sim-5.0\mu\text{C}/\text{g}$ ）
- ×：実用不可（ $-4.9\mu\text{C}/\text{g}$  以上）

#### 【0536】

##### （実施例 13）

- ・ スチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂（ガラス転移温度 70℃） 100 質量部
- ・ マゼンタ顔料（C. I. ピグメントレッド 114） 5 質量部
- ・ 例示化合物 F 2 質量部

上記組成を混合し、二軸エクストルuder (L/D = 30) で熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によってマゼンタ着色粒子(1)を得た。このマゼンタ着色粒子(1)の粒度は、重量平均粒径  $7.0 \mu\text{m}$ 、微粉量は  $5.6$  個数%であった。

このマゼンタ着色粒子(1) 100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET:  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例のマゼンタ(赤色)トナー(1)を得た。更に、得られたマゼンタ(赤色)トナー(1) 7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径:  $45 \mu\text{m}$ ) 93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系マゼンタ(赤色)現像剤(1)を調製した。

#### 【0537】

(実施例14~16)

例示化合物Fをそれぞれ例示化合物K、L、Mとした以外は実施例13と同様の方法により、実施例14~16のマゼンタ(赤色)トナー(2)~(4)を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例13と同様にして、実施例14~16の2成分系マゼンタ(赤色)現像剤(2)~(4)を得た。

#### 【0538】

(比較例4)

例示化合物を使用しない点以外は実施例13と同様の方法により、比較例4のマゼンタ(赤色)トナー(5)を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例13と同様にして、比較例4の2成分系マゼンタ(赤色)現像剤(5)を得た。

#### 【0539】

<評価>

上記実施例13~16で得られた2成分系マゼンタ(赤色)現像剤(1)~(4)と、比較例4で得られた2成分系マゼンタ(赤色)現像剤(5)について、常温常湿( $25^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{ RH}$ )、及び高温高湿( $30^\circ\text{C}$ 、 $80\% \text{ RH}$ )のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表1にまとめて示した。

#### 【0540】

[帯電性]

- ◎: 非常に良好 ( $-20 \mu\text{C}/\text{g}$  以下)
- : 良好 ( $-19.9 \sim -10.0 \mu\text{C}/\text{g}$ )
- △: 実用可 ( $-9.9 \sim -5.0 \mu\text{C}/\text{g}$ )
- ×: 実用不可 ( $-4.9 \mu\text{C}/\text{g}$  以上)

#### 【0541】

(実施例17~20)

例示化合物D、N、O、Pをそれぞれ2.0質量部使用し、マゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量  $110 \text{ mL}/100 \text{ g}$ )を使用する以外は、実施例13と同様の方法により、実施例17~20の黒色トナー(6)~(9)を得た。これらのトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例13と同様にして、2成分系黒色現像剤(6)~(9)を得た。

#### 【0542】

(比較例5)

例示化合物を使用しない点およびマゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量  $110 \text{ mL}/100 \text{ g}$ )を使用する点以外は実施例13と同様の方法により、比較例5の黒色トナー(10)を得た。このトナーの特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示した。また、これを用いて実施例13と同様にして、比較例5の2成分系黒色

現像剤（１０）を得た。

【０５４３】

<評価>

上記実施例１７～２０で得られた２成分系黒色現像剤（６）～（９）と、比較例５で得られた２成分系黒色現像剤（１０）について、常温常湿（２５℃、６０％ＲＨ）、及び高温高湿（３０℃、８０％ＲＨ）のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、１０秒、及び３００秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、２成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第２位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表１にまとめて示した。

【０５４４】

【帯電性】

- ◎：非常に良好（ $-20\mu\text{C}/\text{g}$ 以下）
- ：良好（ $-19.9\sim-10.0\mu\text{C}/\text{g}$ ）
- △：実用可（ $-9.9\sim-5.0\mu\text{C}/\text{g}$ ）
- ×：実用不可（ $-4.9\mu\text{C}/\text{g}$ 以上）

【０５４５】

（実施例２１）

- ・ ポリエステル樹脂 １００質量部
- ・ カーボンブラック ５質量部  
（ＤＢＰ吸油量 １１０ｍＬ／１００ｇ）
- ・ 例示化合物Ｑ ２質量部

ポリエステル樹脂は次のようにして合成した。ビスフェノールＡプロピレンオキサイド２モル付加物７５１部、テレフタル酸１０４部および無水トリメリット酸１６７部をジブチルチンオキサイド２部を触媒として重縮合し、軟化点１２５℃のポリエステル樹脂を得た。

上記組成を混合し、二軸エクストルuder（ $L/D=30$ ）で熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によって黒色着色粒子（１１）を得た。この黒色着色粒子（１１）の粒度は、重量平均粒径  $7.0\mu\text{m}$ 、微粉量は４．９個数％であった。

この黒色着色粒子（１１）１００質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体（ＢＥＴ： $250\text{m}^2/\text{g}$ ）１．５質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例の黒色トナー（１１）を得た。更に、得られた黒色トナー（１１）７質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア（平均粒径： $45\mu\text{m}$ ）９３質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の２成分系黒色現像剤（１１）を調製した。

【０５４６】

（実施例２２～２４）

例示化合物Ｑをそれぞれ例示化合物Ｒ、Ｓ、Ｔとした以外は実施例２１と同様の方法により、実施例２２～２４の黒色トナー（１１）～（１４）を得た。このトナーの特性を実施例１と同様に測定し、その結果を表１に示した。また、これを用いて実施例２１と同様にして、実施例２２～２４の２成分系黒色現像剤（１１）～（１４）を得た。

【０５４７】

（比較例６）

例示化合物を使用しない点以外は実施例２１と同様の方法により、比較例６の黒色トナー（１５）を得た。このトナーの特性を実施例１と同様に測定し、その結果を表１に示した。また、これを用いて実施例２１と同様にして、比較例６の２成分系黒色現像剤（１５）を得た。

【０５４８】

< 評価 >

上記実施例 21～24 で得られた 2 成分系黒色現像剤 (11)～(14) と、比較例 6 で得られた 2 成分系黒色現像剤 (15) について、常温常湿 (25℃、60%RH)、及び高温高湿 (30℃、80%RH) のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10 秒、及び 300 秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2 成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第 2 位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表 1 にまとめて示した。

【0549】

[帯電性]

◎：非常に良好 ( $-20 \mu\text{C}/\text{g}$  以下)

○：良好 ( $-19.9 \sim -10.0 \mu\text{C}/\text{g}$ )

△：実用可 ( $-9.9 \sim -5.0 \mu\text{C}/\text{g}$ )

×：実用不可 ( $-4.9 \mu\text{C}/\text{g}$  以上)

【0550】

【表 1】

表1

実施例	例示化合物番号	トナー番号	粒度分布		帯電性			
			平均粒径( $\mu\text{m}$ )	微粉量(%)	常温常湿(Q/M)		高温高湿(Q/M)	
					10秒	300秒	10秒	300秒
1	A	青1	6.5	5.0	◎	◎	◎	◎
2	B	青2	7.2	5.1	◎	◎	○	◎
3	C-8	青3	7.0	4.9	◎	◎	◎	◎
4	C-4	青4	6.9	5.3	◎	◎	◎	◎
5	C-5	黄1	7.1	5.2	◎	◎	◎	◎
6	C-9	黄2	7.0	5.3	◎	◎	◎	◎
7	C-10	黄3	7.3	5.3	◎	◎	◎	◎
8	E	黄4	7.6	4.9	○	○	○	○
9	G	黒1	7.5	4.8	○	◎	○	◎
10	H	黒2	7.2	5.3	◎	◎	○	◎
11	I	黒3	7.0	5.2	◎	◎	◎	◎
12	J	黒4	6.9	5.3	◎	◎	◎	◎
13	F	赤1	7.0	5.6	○	◎	○	◎
14	K	赤2	7.3	5.2	◎	◎	○	◎
15	L	赤3	7.1	5.0	○	◎	○	◎
16	M	赤4	7.6	5.3	◎	◎	◎	◎
17	D	黒6	7.5	5.4	◎	◎	◎	◎
18	N	黒7	7.5	5.6	◎	◎	◎	◎
19	O	黒8	7.3	5.2	◎	◎	○	◎
20	P	黒9	7.4	5.3	○	◎	○	◎
21	Q	黒11	7.0	4.9	◎	◎	◎	◎
22	R	黒12	7.1	5.2	◎	◎	○	○
23	S	黒13	7.5	4.7	◎	◎	◎	◎
24	T	黒14	7.6	4.9	◎	◎	◎	◎
比較例1	—	青5	7.1	5.2	×	×	×	×
2	—	黄5	7.3	5.4	×	×	×	×
3	—	黒5	7.1	5.1	×	△	×	△
4	—	赤5	7.5	5.6	×	△	×	△
5	—	黒10	7.6	5.7	×	△	×	×
6	—	黒15	7.6	4.9	×	△	×	△

(便宜上イエローを黄色、マゼンタを赤色と呼ぶ)

【0551】

(実施例25～実施例30および比較例7～比較例12)

先ず、実施例25～実施例30および比較例7～比較例12の画像形成方法に用いた画

像形成装置について説明する。図1は、本発明の実施例及び比較例の画像形成方法を実行するための画像形成装置の断面の概略的説明図である。図1に示した感光体ドラム1は、基材1b上に有機光半導体を有する感光層1aを有し、矢印方向に回転するように構成されているが、感光体ドラム1に対向し、且つ該ドラムと接触回転している帯電部材である帯電ローラー2によって、その表面が約 $-600\text{ V}$ の表面電位に帯電されている。図1に示したように、帯電ローラー2は、芯金2bの上に導電性弾性層2aが被覆されて構成されている。

#### 【0552】

次に、表面が帯電された感光体ドラム1に向けて露光3されるが、その際、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで、露光部電位が $-100\text{ V}$ 、暗部電位が $-600\text{ V}$ の静電荷像が形成される。続いて、この感光体ドラム1上の静電荷像は、複数の現像装置4-1、4-2、4-3、4-4を用いて反転現像されて顕在化され、感光体ドラム1上トナー像が形成される。その際、現像剤として、実施例3～8および比較例1～6で得た2成分系現像剤をそれぞれ用い、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー又はブラックトナーでトナー画像を形成した。図2は、その際に用いた二成分現像剤用の各現像装置4の要部の拡大断面図である。

#### 【0553】

次に、感光体ドラム1上のトナー像は、感光体ドラム1と接触回転している中間の転写体5上に転写される。この結果、中間の転写体5上には、四色の色重ね顕色像が形成される。感光体ドラム1上に転写されずに残った転写残トナーは、クリーナー部材8によって、残トナー容器9内に回収される。

#### 【0554】

中間の転写体5は、図1に示したように、支持体としての芯金5bと、その上に積層された弾性層5aとで構成されている。本実施例においては、パイプ状の芯金5b上に、カーボンブラックを導電付与材料とし、ニトリル・ブタジエンラバー(NBR)中にこれを十分に分散させた弾性層5bがコーティングされた中間の転写体5を使用した。「JIS K-6301」に準拠して測定した弾性層5bの硬度は30度であり、体積抵抗値は、 $10^9\ \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体ドラム1から中間の転写体5への転写に必要な転写電流は約 $5\ \mu\text{A}$ であるが、これは、電源より $+500\text{ V}$ を芯金5bに付与することで得られた。

#### 【0555】

中間の転写体5上に形成された四色のトナーの色重ね顕色像は、転写ローラー7によって、紙等の被転写材に転写され、その後、加熱定着装置Hによって定着されて固定される。転写ローラー7は、その外径の直径が $10\text{ mm}$ の芯金7b上に、カーボンを導電性付与材料として、エチレン・プロピレン・ジエン系三次元共重合体(EPM)の発砲体中に該カーボンが十分な状態で分散したものがコーティングされた弾性層7aが形成されている。その体積固有抵抗値は、 $10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$ であり、「JIS K-6301」に準拠して測定した硬度が35度の値を示すものを用いた。又、この転写ローラー7には電圧を印加して、 $15\ \mu\text{A}$ の転写電流を流した。

#### 【0556】

図1に示した装置では、加熱定着装置Hに、図5及び図6に示したようなオイル塗布機構のない熱ロール方式の定着装置を用いた。このとき、上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用した。又、ローラーの直径は $60\text{ mm}$ であった。定着の際の定着温度を $160^\circ\text{C}$ とし、ニップ幅を $7\text{ mm}$ に設定した。尚、クリーニングによって回収された感光体ドラム1上の転写残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し再使用した。

#### 【0557】

##### <評価>

以上の条件で、常温常湿( $25^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{ RH}$ )及び、高温高湿( $30^\circ\text{C}$ 、 $80\% \text{ RH}$ )環境下、8枚(A4サイズ)／分のプリントアウト速度で、実施例2、6、9、16、

20、24のトナーを使用して作製した2成分系現像剤と、比較例1～6のトナーを使用して作製した2成分系現像剤をそれぞれ使用し、逐次補給しながら、単色での間歇モード（即ち、一枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード）でプリントアウト試験を行ない、得られたプリントアウト画像を下記の項目について評価した。評価結果を表2にまとめて示した。

#### 【0558】

##### 【プリントアウト画像評価】

##### 1. 画像濃度

通常の複写機用普通紙（75 g/m<sup>2</sup>）に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計（マクベス社製）を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

◎：優（終了時の画像濃度が1.40以上）

○：良（終了時の画像濃度が1.35以上1.40未満）

△：可（終了時の画像濃度が1.00以上1.35未満）

×：不可（終了時の画像濃度が1.00未満）

#### 【0559】

##### 2. 画像カブリ

通常の複写機用普通紙（75 g/m<sup>2</sup>）に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計（TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER MODEL TC-6DS）を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をD<sub>s</sub>、プリント前の用紙の反射濃度平均値をD<sub>r</sub>とし、これらの値から（D<sub>s</sub> - D<sub>r</sub>）を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

◎：非常に良好（カブリ量が0%以上1.5%未満）

○：良好（カブリ量が1.5%以上3.0%未満）

△：実用可（カブリ量が3.0%以上5.0%未満）

×：実用不可（カブリ量が5.0%以上）

#### 【0560】

##### 3. 転写性

通常の複写機用普通紙（75 g/m<sup>2</sup>）に、黒ベタ画像を所定枚数プリントアウトをし、プリント終了時の画像の画像抜け量を目視により観察し、下記の基準で評価した。

◎：非常に良好（殆ど発生せず）

○：良好（軽微）

△：実用可

×：実用不可

#### 【0561】

また、実施例25～実施例30および比較例7～比較例12で、5000枚画像出力を行なったときの感光ドラム及び中間転写体表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響（画像形成装置とのマッチング）を目視で評価したところ、実施例25～実施例30の2成分系現像剤を使用した系では、感光ドラム及び中間転写体表面の傷や、残留トナーの固着が全く確認できず、画像形成装置とのマッチングが非常に良好であった。一方、比較例7～12の2成分系現像剤を使用した系では、いずれも感光ドラム表面にトナーの固着が認められた。更に、比較例7～12の2成分系現像剤を使用した系では、中間転写体表面上にトナーの固着と表面傷が確認でき、画像上にも縦スジ状の画像欠陥を生じるといった、画像形成装置とのマッチングにおいて問題を生じた。

#### 【0562】

【表 2】

表2

実施例	2成分系 現像剤	常温常湿			高温高湿		
		画像 濃度	画像 カブリ	転写性	画像 濃度	画像 カブリ	転写性
25	青2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
26	黄2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
27	黒1	○	◎	◎	○	○	◎
28	赤4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
29	黒9	○	◎	○	○	○	○
30	黒14	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例7	青5	×	×	×	×	×	×
8	黄5	×	×	×	×	×	×
9	黒5	△	△	×	△	×	×
10	赤5	△	△	×	△	×	×
11	黒10	△	△	×	×	×	×
12	黒15	△	△	×	△	×	×

## 【0563】

（実施例31～実施例33、比較例13～比較例15）

実施例31～実施例33、比較例13～比較例15の画像形成方法の実施にあたっては、現像剤として、実施例2、6、9および比較例1～3で得たトナーをそれぞれ用いた。また、画像を形成する手段としては、図3に示したように、市販のレーザービームプリンターLBPEX（キヤノン社製）にリユース機構を取り付けて改造し、再設定した画像形成装置を用いた。即ち、図3に示した画像形成装置では、転写後に感光体ドラム20上に残った未転写トナーを、該感光体ドラム20に当接しているクリーナー21の弾性ブレード22により掻き落とした後、クリーナーローラーによってクリーナー21内部へと送り、更にクリーナーリユース23を経て、搬送スクリーンを設けた供給用パイプ24によってホッパー25を介して現像器26に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付けられている。

## 【0564】

図3に示した画像形成装置では、一次帯電ローラー27により、感光体ドラム20の表面の帯電がなされる。一次帯電ローラー27には、ナイロン樹脂で被覆された、導電性カーボンが分散されたゴムローラー（直径12mm、当接圧50gf/cm）を使用し、静電潜像担持体（感光体ドラム20）上に、レーザー露光（600dpi、不図示）により、暗部電位VD=-700V、明部電位VL=-200Vの静電潜像を形成した。トナー担持体として、その表面に、カーボンブラックが分散された樹脂がコートされている表面粗度Raが1.1を呈する現像スリーブ28を用いた。

## 【0565】

図4に、実施例31～実施例33、比較例13～比較例15で用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大断面図を示した。静電潜像を現像する条件としては、該現像スリーブ28の速度を、対向する感光ドラム20面の移動速度に対して1.1倍の速さになるように設定し、更に、感光ドラム20と現像スリーブ28との間隔 $\alpha$ （S-D間）を270 $\mu$ mとした。トナーの層厚規制部材としては、ウレタンゴム製ブレード29を当接させて用いた。又、トナー画像を定着させる加熱定着装置の設定温度は160℃とした。なお、定着装置は、図5及び図6に示した定着装置を用いた。

## 【0566】

以上のようにして、常温常湿（25℃、60%RH）環境下、8枚（A4サイズ）／分



のプリントアウト速度で、トナーを逐次補給しながら連続モード（即ち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード）で、3万枚までプリントアウトを行ない、得られたプリントアウト画像について画像濃度を測定し、その耐久について下記に示した基準で評価した。又、10,000枚目の画像を観察し、画像カブリについて下記の基準で評価した。又、同時に、耐久試験後における画像形成装置を構成している各装置の様子を観察し、各装置と上記の各トナーとのマッチングについても評価した。以上の結果を表3にまとめて示した。

#### 【0567】

##### 【耐久時の画像濃度推移】

通常の複写機用普通紙（75 g/m<sup>2</sup>）に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計（マクベス社製）を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

- ◎：優（終了時の画像濃度が1.40以上）
- ：良（終了時の画像濃度が1.35以上1.40未満）
- △：可（終了時の画像濃度が1.00以上1.35未満）
- ×：不可（終了時の画像濃度が1.00未満）

#### 【0568】

##### 【画像カブリ】

通常の複写機用普通紙（75 g/m<sup>2</sup>）に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計（TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER ODELT C-6DS）を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をD<sub>s</sub>、プリント前の用紙の反射濃度平均値をD<sub>r</sub>とし、これらの値から（D<sub>s</sub> - D<sub>r</sub>）を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

- ◎：非常に良好（カブリ量が0%以上1.5%未満）
- ：良好（カブリ量が1.5%以上3.0%未満）
- △：実用可（カブリ量が3.0%以上5.0%未満）
- ×：実用不可（カブリ量が5.0%以上）

#### 【0569】

##### 【画像形成装置マッチング評価】

###### 1. 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- ◎：非常に良好（未発生）
- ：良好（殆ど発生せず）
- △：実用可（固着があるが、画像への影響が少ない）
- ×：実用不可（固着が多く、画像ムラを生じる）

#### 【0570】

###### 2. 感光ドラムとのマッチング

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- ◎：非常に良好（未発生）
- ：良好（僅かに傷の発生が見られるが、画像への影響はない）
- △：実用可（固着や傷があるが、画像への影響が少ない）
- ×：実用不可（固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる）

#### 【0571】

###### 3. 定着装置とのマッチング

定着フィルム表面の様子を観察し、表面性及び残留トナーの固着状況の結果を総合平均化して、その耐久性を評価した。

【0572】

(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で観察し、評価した。

◎：非常に良好（未発生）

○：良好（殆ど発生せず）

△：実用可

×：実用不可

【0573】

(2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で観察し、評価した。

◎：非常に良好（未発生）

○：良好（殆ど発生せず）

△：実用可

×：実用不可

【0574】

【表3】

表3

実施例	トナー	プリントアウト画像評価					各装置とのマッチング評価			
		耐久時の画像濃度推移				画像 カブリ 1万枚	現像 スリーブ	感光 ドラム	定着装置	
		初期	千枚	1万枚	3万枚				表面 性	トナー 固着
31	青2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
32	黄2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
33	黒1	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○
比較例 13	青5	△	×	×	×	×	×	×	×	×
14	黄5	△	×	×	×	×	×	×	×	×
15	黒5	○	△	×	×	×	×	×	×	×

【0575】

(実施例34)

図3の画像形成装置のトナーリユース機構を取り外し、プリントアウト速度を16枚（A4サイズ）／分とした以外は実施例31と同様にし、実施例6の黄色トナー（2）を逐次補給しながら連続モード（即ち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード）でプリントアウト試験を行なった。得られたプリントアウト画像評価ならびに用いた画像評価装置とのマッチングを実施例31～実施例33、比較例13～比較例15と同様の項目について評価した。その結果、いずれの項目についても良好な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0576】

本発明によれば、静電荷像現像用トナー組成中へ荷電制御剤として親水性基ならびに極性基であるスルホン酸基及びその誘導体あるいはカルボキシル基及びその誘導体を導入したポリヒドロキシアルカノエートを添加することにより、帯電特性に優れ、かつトナー樹脂中への該化合物の分散性、スベント性を向上し、また、画像形成装置での出力時においても、画像カブリを発生せず、転写性に優れ、かつ、電子写真プロセスに高度に適用した静電荷像現像用トナーを提供することが可能となる。また、本発明で使用する荷電制御剤

は無色あるいは着色が弱いため、カラートナーに要求される色相に合わせて任意の着色剤を選定することが可能であり、かつ染料、顔料が有する本来の色相を何ら阻害することが無い点も特徴である。加えて本発明の静電荷像現像用トナーは、重金属を含有しないためにきわめて安全性が高く、また生分解性であるために、燃焼処理を行なう必要もなく、大気汚染や地球温暖化の防止といった環境保全の点でも、産業上多大な効果をもたらすものである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0577】

【図1】実施例25～実施例30および比較例7～比較例12に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図2】実施例25～実施例30および比較例7～比較例12に用いた二成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図3】実施例31～実施例34および比較例13～比較例15に用いたトナーのリユース機構を有する画像形成装置の概略的説明図である。

【図4】実施例31～実施例34および比較例13～比較例15に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図5】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図6】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大断面図である。

【図7】トナーの帯電量を測定するブローオフ帯電量測定装置を示す模式図である。

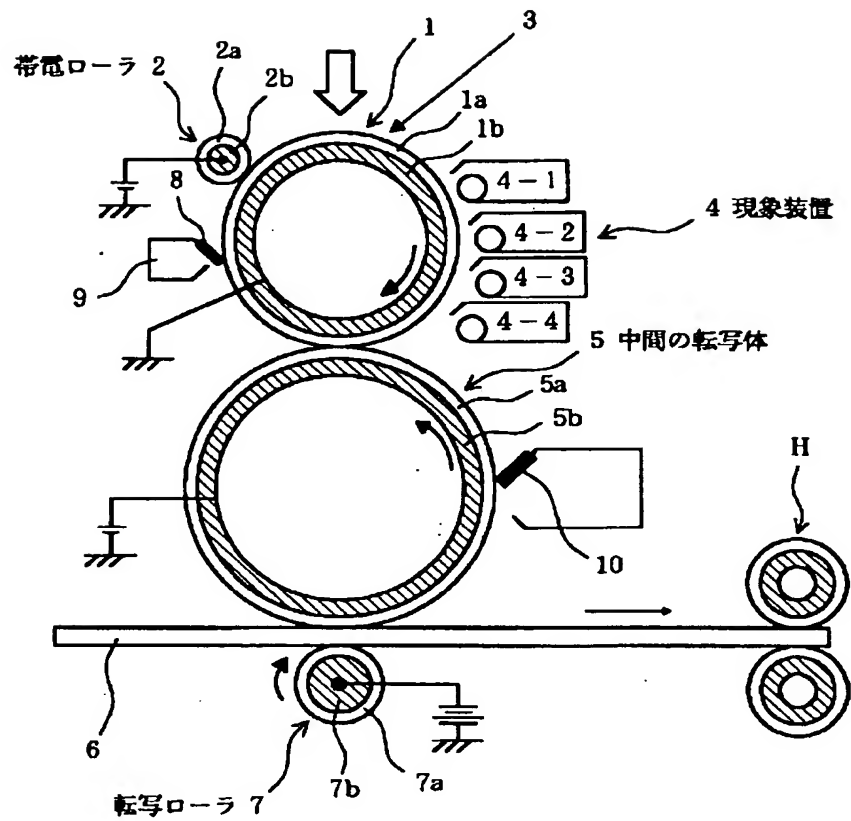
#### 【符号の説明】

##### 【0578】

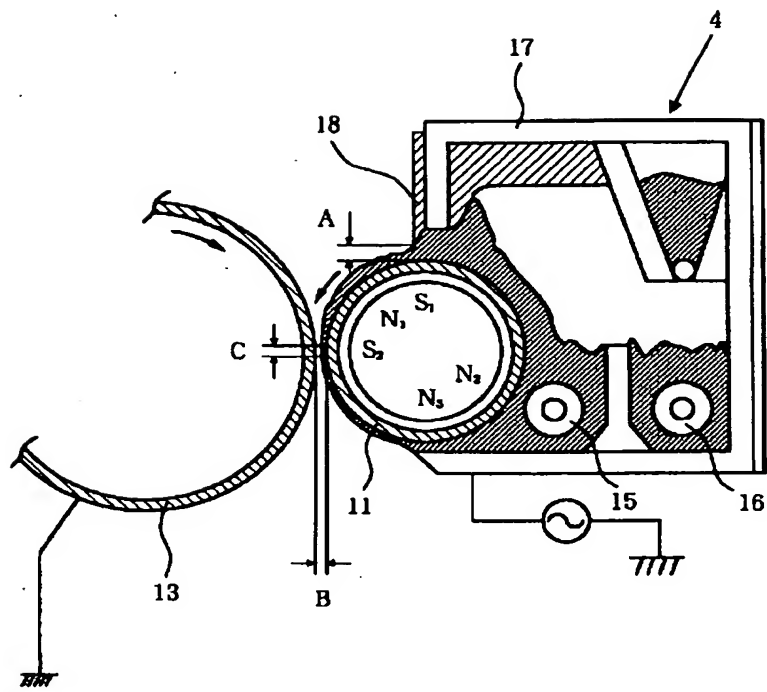
- 1 20 感光体ドラム（静電潜像担持体）
- 2 27 帯電ローラー
- 3 露光
- 4 26 現像装置（4-1、4-2、4-3、4-4）
- 5 中間の転写体
- 6 被転写材
- 7 転写ローラー
- 13 感光体ドラム
- 11、28 現像剤担持体（現像スリーブ）
- 30 ステータ
- 31 加熱体
- 31a ヒーター基板
- 31b 発熱体
- 31c 表面保護層
- 31d 検温素子
- 32 定着フィルム
- 33 加熱ローラー
- 34 コイルばね
- 35 フィルム端部規制フランジ
- 36 給電コネクタ
- 37 絶縁部材
- 38 入口ガイド
- 39 出口ガイド（分離ガイド）
- 43 スクリーン
- 45 真空計
- 47 吸引口
- 49 電位計

【書類名】 図面

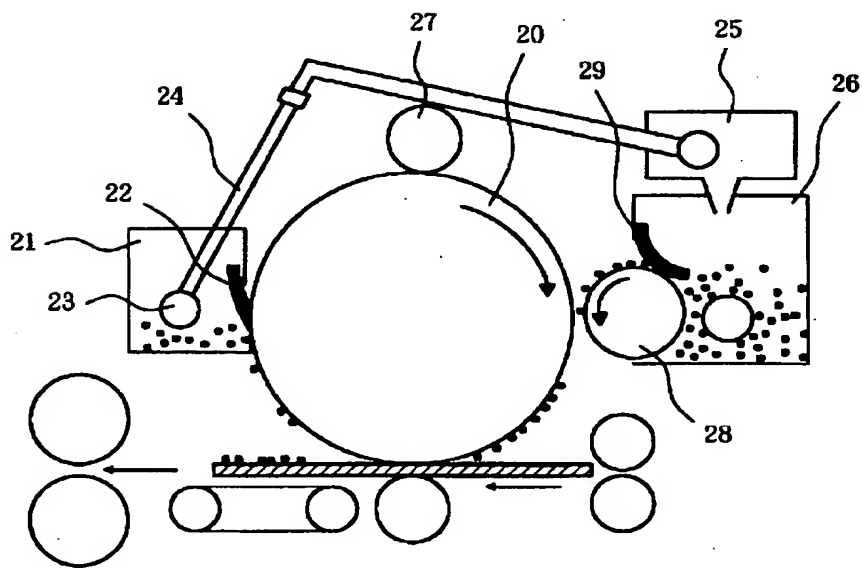
【図 1】



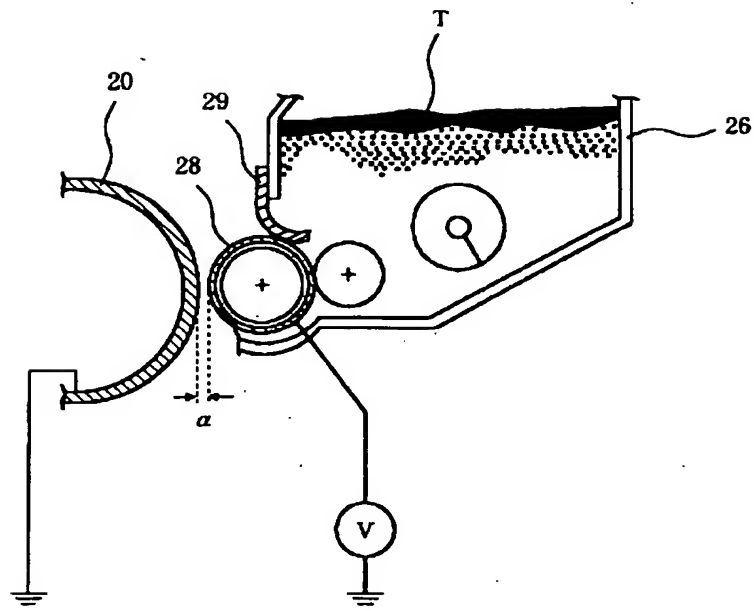
【图 2】

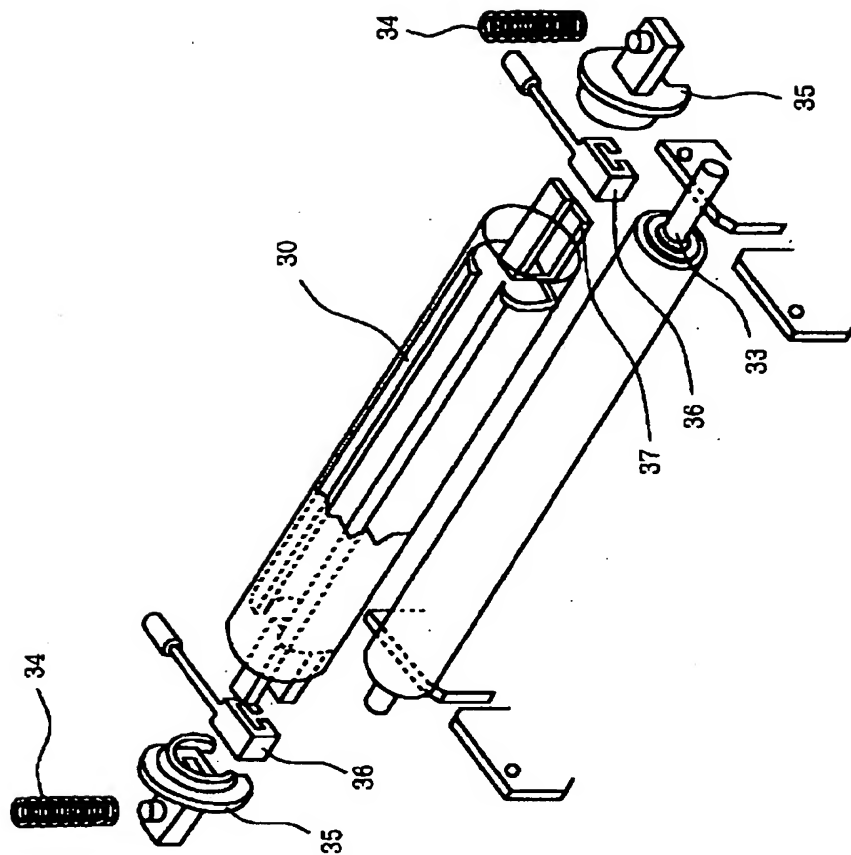


【图 3】

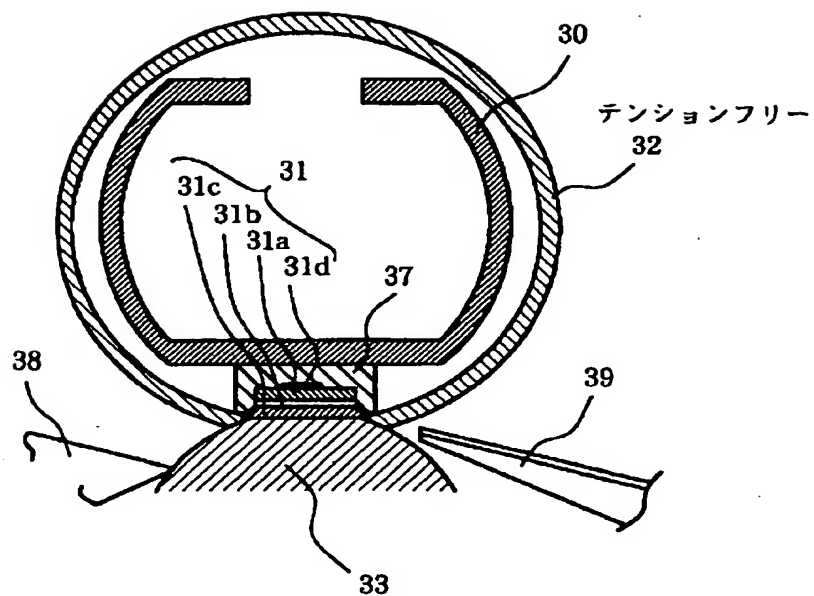


【 図 4 】

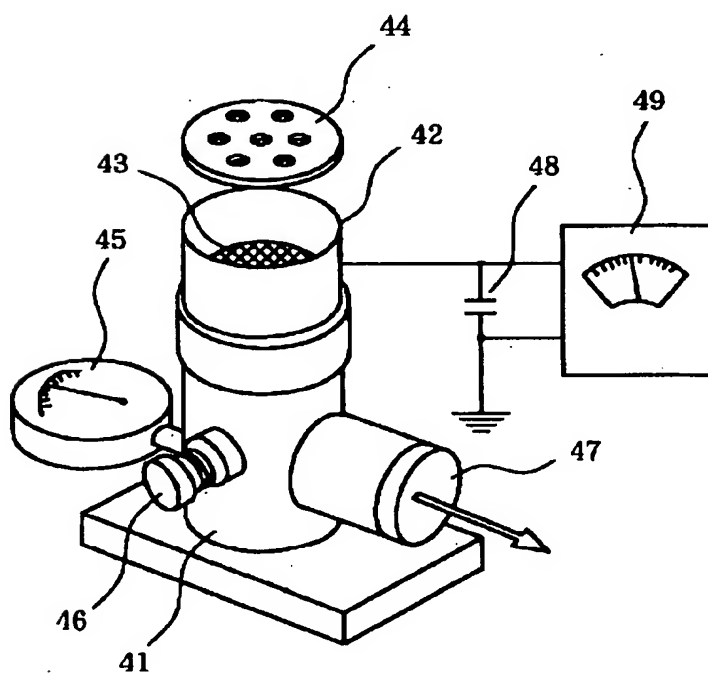




【図 6】



【図 7】





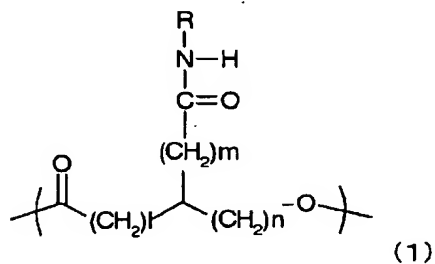
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境の保全等への寄与がより高く、かつ高性能（高帯電量、帯電の立ち上がり  
が早い、経時安定性に優れる、環境安定性が高い）で分散性の改良された負帯電性の荷電  
制御剤、この荷電制御剤を含有する静電荷像現像トナー、さらにはこの静電荷像現像トナ  
ーを用いた画像形成方法ならびに画像形成装置を提供する。

【解決手段】 粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、化学式（１）で表され  
るユニットを分子中に１ユニット以上含むことを特徴とする荷電制御剤。

【化１】



【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 1 0 0 7

19900830

新規登録

5 9 5 0 1 7 8 5 0

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キャノン株式会社

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

To:

OKABE, Masao  
No. 602, Fuji Bldg.  
2-3, Marunouchi 3-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 1000005  
JAPON

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 12 September 2005 (12.09.2005)			
Applicant's or agent's file reference 10004101WO01	IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/JP2005/011001	International filing date (day/month/year) 09 June 2005 (09.06.2005)		
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 11 June 2004 (11.06.2004)		
Applicant CANON KABUSHIKI KAISHA et al			

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
11 June 2004 (11.06.2004)	2004-174789	JP	14 July 2005 (14.07.2005)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Moussa, Huynh Thi Thu Trang

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Telephone No. +41 22 338 7059

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (January 2004)

CKWC334D